

**Synthese und Charakterisierung  
von Polyarylenvinylenen mit  
Benzo[1,2,5]thiadiazol-Strukturgliedern  
in der Hauptkette**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch - Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich - Schiller - Universität Jena

von Diplomchemiker Thomas Müller  
geboren am 19.05.1978 in Schleiz

Jena, Dezember 2007

Gutachter:

1. Prof. Dr. E. Klemm

2. PD Dr. D. Weiß

Tag der öffentlichen Verteidigung: 27. Februar 2008

# Inhaltsverzeichnis

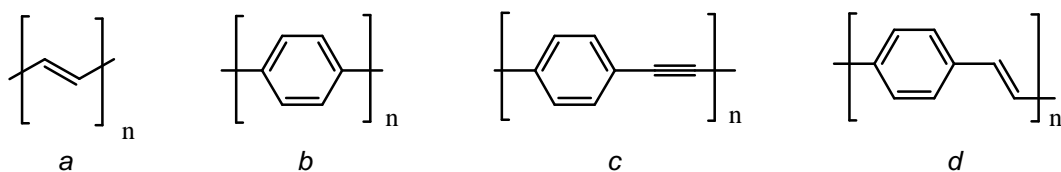
|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung.</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Konjugierte Polymere.  | 1         |
| 1.2      | Benzo[1,2,5]thiadiazol.                                      | 6         |
| 1.3      | Zielsetzung.   | 8         |
| <b>2</b> | <b>Allgemeiner Teil.</b>                                     | <b>10</b> |
| 2.1      | Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (HWE).                      | 10        |
| 2.2      | Knoevenagel-Kondensation.                                    | 12        |
| 2.3      | Übergangsmetallkatalysierte C-C-Bindungsknüpfung.            | 14        |
| 2.4      | Grundlagen der Polykondensation.                             | 17        |
| <b>3</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion.</b>                            | <b>19</b> |
| 3.1      | Synthese der Vorstufen.                                      | 19        |
| 3.2      | Monomerverbindungen.   | 24        |
| 3.2.1    | Synthese der Monomerverbindungen.                            | 24        |
| 3.2.2    | Vergleich der Syntheserouten.                                | 28        |
| 3.2.3    | Optische Eigenschaften der Dreikern-Monomere.                | 32        |
| 3.2.4    | Synthese der Co-Monomere.                                    | 34        |
| 3.3      | Modellverbindungen   | 35        |
| 3.3.1    | Synthese der Modellverbindungen.                             | 35        |
| 3.3.2    | Optische Eigenschaften der Modellverbindungen.               | 38        |
| 3.4      | Polymere.  | 41        |
| 3.4.1    | Synthese der Polymere.                                       | 41        |
| 3.4.2    | Molmassen und Elementaranalysen.                             | 46        |
| 3.4.3    | NMR-Spektroskopie der Polymere.                              | 48        |
| 3.4.4    | UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie der Polymere in Lösung. | 51        |
| 3.4.5    | UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie der Polymere im Film.   | 60        |
| 3.4.6    | Elektrochemische Untersuchungen.                             | 64        |
| 3.4.7    | Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit.                       | 66        |
| 3.4.8    | Polymersolarzellen.  | 67        |



# 1. Einleitung

## 1.1 Konjugierte Polymere

Nach konventioneller Auffassung verhalten sich Polymere („Kunststoffe“) wie elektrische Isolatoren. So leiten auch die meisten Polymere tatsächlich keinen Strom und werden beispielsweise zur Abschirmung elektrischer Bauteile eingesetzt. Diese Anschauung änderte sich grundlegend mit der Entdeckung von *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa*, dass Polyacetylen (PA), ein  $\pi$ -konjugiertes Polymer, durch Dotierung mit Halogenen eine elektrische Leitfähigkeit erreichen kann, die mit der von Metallen vergleichbar ist<sup>[1]</sup>. Die revolutionäre Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere eröffnete ein weites Feld interdisziplinärer Forschung und wurde seither ständig weiterentwickelt. So etablierten sich neben dem erwähnten Polyacetylen die Klassen der Poly(*para*-phenylen)e (PPP)<sup>[2]</sup>, Poly(arylenethinylen)e (PAE)<sup>[3]</sup> und vor allem Poly(*para*-phenylenvinylen)e (PPV)<sup>[4]</sup>. Inzwischen gibt es eine Vielzahl wissenschaftlicher Untersuchungen über Anwendungsmöglichkeiten leitfähiger Polymere in lichtemittierenden Dioden (LED)<sup>[4,5]</sup>, Transistoren<sup>[6,7]</sup>, Solarzellen<sup>[8]</sup>, Sensoren<sup>[9]</sup> und Lasern<sup>[10]</sup>. Als Anerkennung ihrer wissenschaftlichen Leistungen wurde im Jahr 2000 der Nobelpreis für Chemie an *Heeger*, *MacDiarmid* und *Shirakawa* für die „Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere“ verliehen.

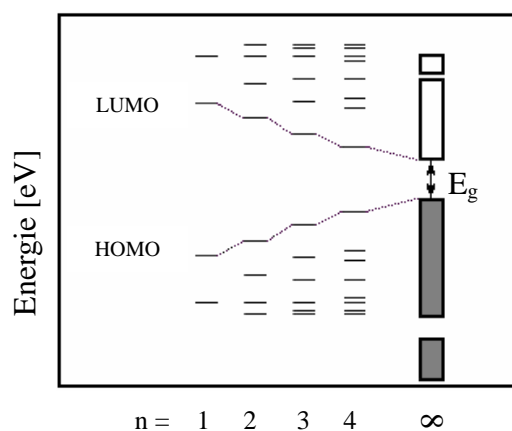


**Abb. 1.1:** ausgewählte  $\pi$ -konjugierte Polymere: a) Polyacetylen, b) Poly(*p*-phenylen), c) Poly(arylenethinylen), d) Poly(*p*-phenylenvinylene)

Wesentliche Strukturelemente der in Abb. 1.1 dargestellten konjugierten Polymertypen sind alternierende Einfach- und Mehrfachbindungen entlang der Polymerkette. Die  $\pi$ -Orbitale, aus denen die Doppelbindungen gebildet werden, mesomerisieren, d.h. die  $p_z$ -Orbitale des Kohlenstoffs überlappen auch über die Einfachbindungen. Die

$\pi$ -Elektronen bilden eine so genannte Elektronenwolke und sind entlang des Polymerstranges delokalisiert<sup>[11]</sup>.

Die optischen und elektronischen Eigenschaften  $\pi$ -konjugierter Polymere sind unter anderem durch die energetischen Lagen des höchsten mit Elektronen besetzten Orbitals (HOMO), des niedrigsten unbesetzten Orbitals (LUMO) sowie durch die Energiedifferenz (bandgap,  $E_g$ ) zwischen diesen Orbitalen bestimmt. Diese Eigenschaften lassen sich über die Auswahl entsprechender Monomerverbindungen steuern, da HOMO und LUMO eines Polymers durch Hybridisierung der HOMO- und LUMO-Niveaus der Monomerverbindungen entstehen<sup>[13]</sup> (Abb. 1.2).

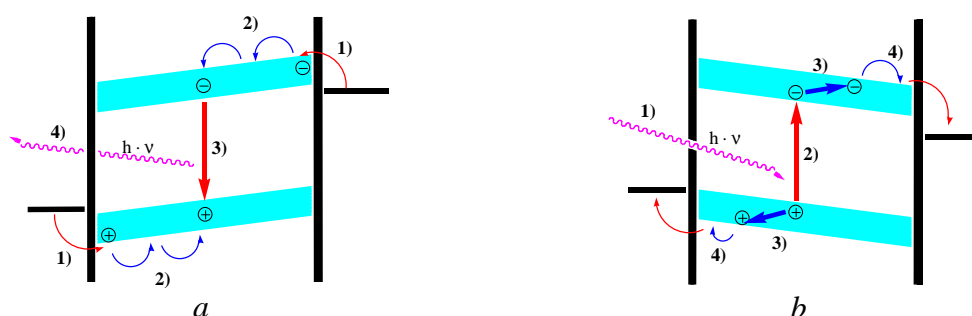


**Abb. 1.2:** Bildung von HOMO und LUMO eines  $\pi$ -konjugierten Polymers durch Polymerisation eines  $\pi$ -konjugierten Monomers<sup>[13]</sup>;  $n$ : Polymerisationsgrad

Der überwiegende Teil der konjugierten Polymere ist halbleitend und hat lochleitende (p-leitende) Eigenschaften<sup>[14]</sup>. Elektronen aus den  $\pi$ -Orbitalen können entfernt werden und lassen ein positiv geladenes Loch zurück. Das Loch kann von Elektronen aus  $\pi$ -Orbitalen benachbarter Polymerketten aufgefüllt werden, an deren ursprünglicher Position ein neues Loch entsteht, das wiederum durch  $\pi$ -Elektronen einer benachbarten Kette aufgefüllt werden kann<sup>[12]</sup>. Dank dieser Hüpfprozesse („hopping processes“) kann das Loch durch die Polymerschicht von Polymerkette zu Polymerkette bis zur Elektrode wandern.

Der Einsatz von  $\pi$ -konjugierten Polymeren als optisch oder elektrisch aktive Materialien verspricht großes Potential für verschiedene Anwendungen. Die größte Aufmerksamkeit erfahren dabei Leuchtdioden und Solarzellen. Deren Funktionsweisen sind in Abb. 1.3 schematisch dargestellt und im Folgenden vereinfacht beschrieben: (a) In Polymer-LED werden durch Anlegen einer ausreichend hohen Spannung Elektronen (Kathode) und Löcher (Anode) in das organische Material injiziert. Diese treffen im Polymer aufeinander

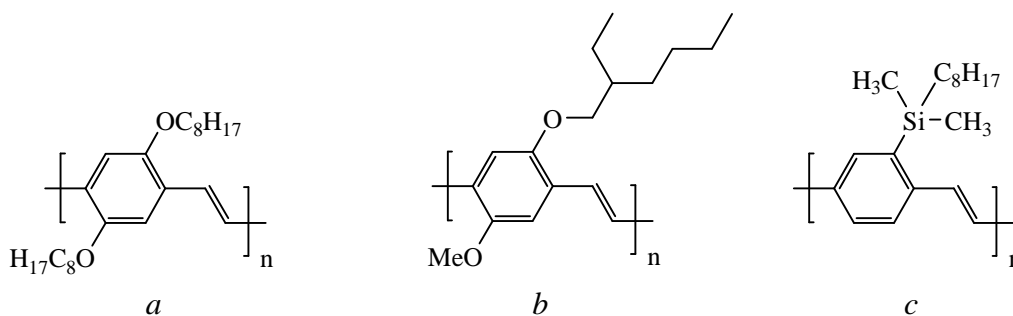
und bilden ein Exziton (Elektron-Loch-Paar, angeregter Zustand des Moleküls), das beim Übergang in den Grundzustand (Rekombination) Licht emittiert<sup>[4a]</sup>. **(b)** In Solarzellen wird Sonnenlicht von der photoaktiven Polymerschicht absorbiert. Dabei wird ein Elektron in den angeregten Zustand überführt und hinterlässt ein positiv geladenes Loch. Die Ladungen des gebildeten Elektron-Loch-Paares werden durch Transfer des Elektrons zu einem Akzeptor getrennt. Die freien positiv und negativ geladenen photogenerierten Ladungsträger wandern in entgegengesetzte Richtungen zur Kathode (Elektronen) und Anode (Löcher) ab und bilden einen geschlossenen Stromkreis<sup>[8]</sup>.



**Abb. 1.3:** schematische Darstellung der Funktionsweise von **(a)** LED: 1) Elektronen- und Lochinjektion; 2) hopping transport; 3) Rekombination von Elektron und Loch; 4) Lichtemission; **(b)** Solarzellen: 1) Absorption von Photonen; 2) Bildung der Elektronen-Loch-Paare; (Anheben des Elektrons aus dem HOMO ins LUMO) 3) Dissoziation und Bildung der freien Ladungsträger; 4) hopping transport zu den Elektroden

Die Steuerung der elektronischen (Ladungsträgertransport) und optischen (Absorption, Lumineszenz) Eigenschaften der halbleitenden Polymere ist somit Gegenstand intensiver Forschung. So wurde seit der Entdeckung von Elektrolumineszenz in Poly(*para*-phenylen-vinyl) im Jahr 1990<sup>[4a]</sup> eine Vielzahl an PPV-Derivaten synthetisiert und auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht<sup>[15-20]</sup> (Abb. 1.1 b).

Konjugierte Polymerketten neigen aufgrund ihrer ausgedehnten  $\pi$ -Konjugation zur Aggregation<sup>[14, 21]</sup>, was die Löslichkeit des Polymers beeinträchtigt. So ist unsubstituiertes PPV in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Eine einfache und kostengünstige Verarbeitung der Polymere (spin coating, roll-to-roll, inkjet-printing)<sup>[22-24]</sup>, die den entscheidenden Vorteil gegenüber photoaktiven anorganischen Materialien darstellt, erfordert aber eine gute Löslichkeit, die durch Einführung von flexiblen Seitenketten erreicht werden kann (Abb. 1.4).



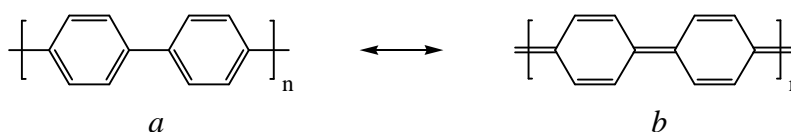
**Abb. 1.4:** PPVs mit löslichkeitsvermittelnden flexiblen Seitenketten: a) Poly(2,5-diocetoxy-1,4-phenylene-vinylene; b) Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene): MEH-PPV; c) Poly(2-dimethyloctylsilyl-1,4-phenylenedifluorovinylene): DMOS-PPV

Gleichzeitig können die optischen und elektronischen Eigenschaften der Polymere durch Variation der Seitenketten beeinflusst werden<sup>[25-27]</sup>. Beispielsweise liegt Poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene) (MEH-PPV) als orange-farbenes Polymer mit einem Absorptionsmaximum bei 490 nm vor und zeigt eine orange-rote Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{Fl}} = 590 \text{ nm}$ )<sup>[28]</sup>. Das mit Silylseitenketten ausgestattete Poly(2-dimethyl-octylsilyl-1,4-phenylene-vinylene) (DMOS-PPV) wiederum hat ein Absorptionsmaximum von 414 nm und emittiert grünes Licht bei einem Maximum von 520 nm<sup>[29]</sup>.

Neben den genannten Seitengruppen-Effekten werden die photophysikalischen Eigenschaften konjugierter Polymere über eine Reihe weiterer Faktoren wie Konjugationslänge, intermolekulare Wechselwirkungen und strukturelle Eigenschaften der Kettensegmente bestimmt.

Eine wirksame Strategie, die Bandgap-Energie eines konjugierten Polymers zu beeinflussen, ist die Synthese von Systemen mit einander abwechselnden Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Einheiten<sup>[30-33]</sup>.

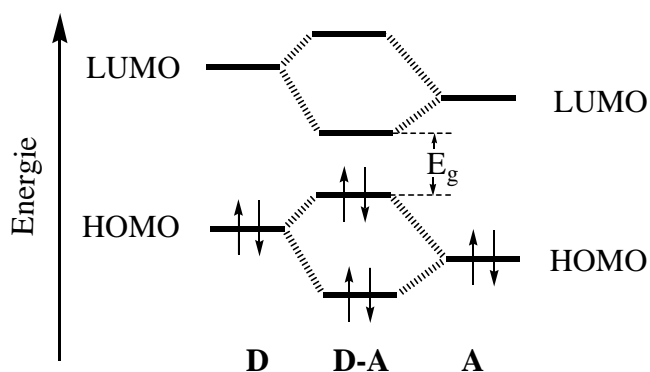
Die Struktur polyaromatischer Verbindungen (PPP, PPV, PAE) kann aufgrund der  $\pi$ -Konjugation entlang der Polymerkette in zwei mesomeren Grenzstrukturen dargestellt werden, die energetisch nicht äquivalent sind<sup>[34]</sup> (Abb. 1.5). In den meisten Fällen besitzt die chinoide Form eine geringere Bandgap-Energie<sup>[35]</sup>.



**Abb. 1.5:** mesomere Grenzstrukturen von Poly(para-phenylene): a) aromatische Form; b) chinoide Form

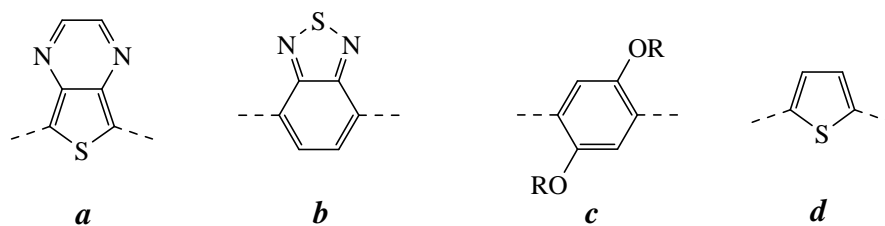


Alternierende Donor-Akzeptor-Einheiten verursachen durch ihren elektronenschiebenden bzw. elektronenziehenden Charakter „push-pull“-Effekte, die den Doppelbindungscharakter zwischen den aromatischen Ringen verstärken und die chinoide Form der Polymerkette stabilisieren. Das HOMO-Niveau des Elektronendonors und das LUMO-Niveau des Akzeptors bestimmen die Bandgap-Energie des resultierenden Donor-Akzeptor-Systems (Abb. 1.6). Elektronenziehende Gruppen tragen durch das Absenken des LUMO-Niveaus zur Verringerung der Bandgap-Energie bei, während durch die Einführung eines Elektronendonors das HOMO-Niveau energetisch angehoben wird<sup>[13]</sup>. Zusätzlich wird die Bandgap-Energie durch Hybridisierung der Monomer-Orbitale, wie in Abb. 1.2 dargestellt, verringert.



**Abb. 1.6:** Molekülorbitalwechselwirkungen zwischen Elektronendonator (D) und -akzeptor (A) führen zu einer geringeren Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO eines D-A-Monomers (aus [13])

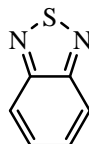
Die Kombination verschiedener Donor- und Akzeptor-Einheiten ergibt eine enorme Vielfalt an  $\pi$ -konjugierten Polymeren mit verschiedenen optischen und elektronischen Eigenschaften. Die Strukturglieder können entweder direkt miteinander (PPP-Typ), oder über konjugierte Vinyl- bzw. Ethinyl-Spacer (PPV- bzw. PAE-Typ) verknüpft werden<sup>[36-45]</sup>.



**Abb. 1.7:** ausgewählte Beispiele für Donor- und Akzeptor-Strukturglieder in  $\pi$ -konjugierten Polymeren: Akzeptor: a) Thienopyrazin; b) Benzothiadiazol; Donor: c) Alkoxyphenylen; d) Thiophen

## 1.2 Benzo[1,2,5]thiadiazol

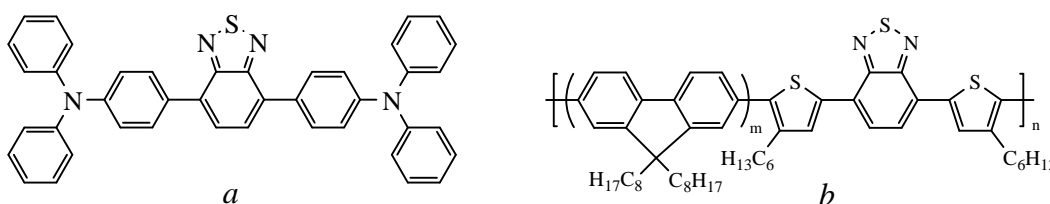
4,7-disubstituierte Benzo[1,2,5]thiadiazol-Derivate sind aufgrund ihres prochinoiden Charakters interessante Bausteine für  $\pi$ -konjugierte Polymere<sup>[46]</sup>. Sie zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff aus und bilden im Festkörper geordnete Kristallstrukturen<sup>[47]</sup>.



Benzo[1,2,5]thiadiazol (BTD)

Benzo[1,2,5]thiadiazol (BTD) besitzt eine hohe Elektronenaffinität<sup>[48]</sup>, und wird als Elektronenakzeptor in einer Vielzahl von  $\pi$ -konjugierten Polymeren sowie in  $\pi$ -konjugierten Oligomeren eingesetzt<sup>[47,49-51]</sup>. BTD-Derivate sind als effiziente Fluorophore bekannt und werden als Fluoreszenzfarbstoffe verwendet<sup>[52-53]</sup>. Beispielsweise beschreiben *Mataka* et al. intensiv orange-rot fluoreszierende Farbstoffe aus BTD und Triphenylaminderivaten (*Abb. 1.8 a*)<sup>[54]</sup>.

Mittels Copolymerisation von 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diboronsäurebis(pinakolester) und 4,7-Bis(5-brom-4-hexylthien-2-yl)benzothiadiazol gelang *Cao* et al. die Darstellung eines rot fluoreszierenden Polymers (*Abb. 1.8 b*), das in LED-Tests eine Stromeffizienz von 1,45 cd/A erreichte<sup>[55]</sup>.

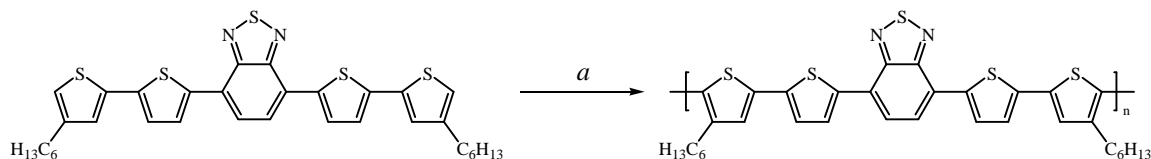


**Abb. 1.8:** ausgewählte Fluoreszenzfarbstoffe auf BTD-Basis: a) aus [54]; b) aus [55]

Alternierende Einheiten von Benzo[1,2,5]thiadiazol und Elektronendonoren wie Thiophen<sup>[56]</sup> oder Pyrrol<sup>[57]</sup> in der Polymerkette führen aufgrund von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zu Polymeren mit einer Bandgap-Energie, die ihre Anwendung als photoaktives Material in Solarzellen ermöglicht.

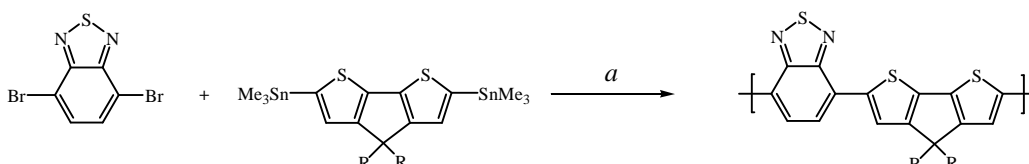
*Krebs* et al. gelang durch oxidative Polymerisation von Thiophen-BTD-Monomeren die Darstellung eines löslichen Polymers (*Abb. 1.9*), dessen langwelliges Absorptionsmaximum sowohl in Lösung als auch im Film bei 586 nm liegt und eine

Bandgap-Energie von 1,8 eV besitzt<sup>[58]</sup>. Die Verwendung dieses Polymers in Solarzellen lieferte in ersten Untersuchungen einen Wirkungsgrad von 0,62 %<sup>[59]</sup>.



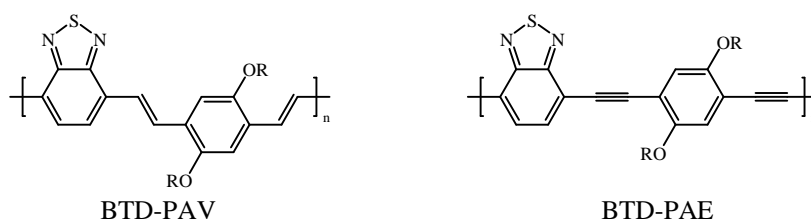
**Abb. 1.9:** low-bandgap-Polymer aus BTd und Thiophen: a)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 25 h<sup>[58]</sup>

Ein Copolymer mit vergleichbarer Struktur wurde von *Zhu et al.* über Stille-Kupplung synthetisiert (Abb. 1.10). Über das Cyclopenta-dithiophen-Derivat werden die löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen eingeführt und durch Verbrückung der Thiophenringe die Planarität innerhalb des Moleküls erhöht, was eine verstärkte  $\pi$ -Konjugation entlang der Polymerkette zur Folge hat<sup>[60]</sup>. Das langwellige Absorptionsmaximum des Polymers liegt in Lösung bei 721 nm und ist im Film um 39 nm bathochrom verschoben, was auf eine Aggregation der Ketten untereinander hinweist. Über weitere Versuche konnte gezeigt werden, dass BTd sowohl die langwellige Verschiebung des  $\lambda_{\text{max}}$  bewirkt, als auch zu einer verbesserten Kettenaggregation im Film führt<sup>[60]</sup>. Bulk-Heterojunction-Solarzellen des in Abb. 1.10 abgebildeten Polymers mit löslichen Fullerenderivaten zeigten einen Wirkungsgrad von 3,5 %.



**Abb. 1.10:** low-bandgap-Polymer aus 4,4-Bis(2-ethylhexyl)cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen und BTd: a)  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ,  $\text{PPh}_3$ , Toluol, 48 h;  $\text{R} = 2\text{-Ethylhexyl}$

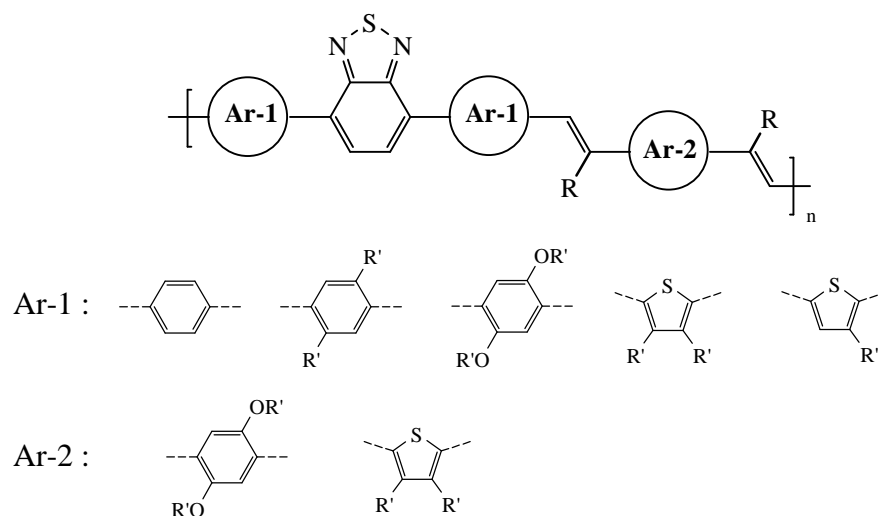
Weiterhin beschreiben *Yang et al.* Donor-Akzeptor-Polymere mit BTd auf PAV- bzw. PAE-Basis, die über *Heck*- bzw. *Sonogashira*-Kreuzkupplung dargestellt wurden (Abb. 1.11). Die Absorptionsmaxima der Polymere liegen bei 525 nm (BTd-PAV) und 529 nm (BTd-PAE), der Wirkungsgrad der entsprechenden Bulk-Heterojunction-Solarzellen ist mit 0.335 % (BTd-PAV) und 0.022% (BTd-PAE) angegeben<sup>[61-62]</sup>.



**Abb. 1.11:** Donor-Akzeptor-Polymere mit BTd als Akzeptoreinheit

### 1.3 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neuartige lösliche  $\pi$ -konjugierte Poly(*para*-arylenvinyl)en auf Basis des elektronenarmen Benzo[1,2,5]thiadiazols und verschiedener Arylene durch *HWE*- bzw. *Knoevenagel*-Kondensation zu synthetisieren (Abb. 11). Durch Variation der aromatischen Arylene sollte deren Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der Polymere gezielt verändert und studiert werden. Als elektronenreiche Arylen-Bausteine wurden Alkyl- bzw. Alkoxyphenylen sowie Alkylthiophylen in das Polymerrückgrat eingeführt. Das Löslichkeitsverhalten der Polymere wurde durch Alkyl- bzw. Alkoxyseitengruppen an den Arylen-Bausteinen gesteuert und deren Einfluss auf die Elektronendichte der Aromaten über UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Weiterhin sollte eine geeignete Synthese-Route für die zur Polykondensation benötigten Dreikern-Monomere (*Ar-1*)-*BTD*-(*Ar-1*) entwickelt werden.



**Abb. 1.11:** Grundstruktur der darzustellenden Polymere;  $R = H, CN$ ;  $R' = \text{alkyl}$

Eine weitere Steuerungsmöglichkeit der optischen und elektronischen Eigenschaften lag in der Variation des Arylen-Bausteins *Ar-2*, der über ein entsprechendes Comonomer in die Polymerkette eingeführt wurde. Durch den Einbau von elektronenziehenden Gruppen, z.B. Cyano-Substituenten, in diese Segmente kommt es außerdem zu sterischen und elektronischen Veränderungen der Styryleinheit, wodurch eine Veränderung der HOMO- und LUMO-Zustände des  $\pi$ -konjugierten Systems erreicht werden sollte. Der Einfluss der Strukturmodifizierungen auf das optische Verhalten sollte mittels UV/VIS- und Photolumineszenzspektroskopie analysiert werden.

Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit war die Synthese niedermolekularer Verbindungen, die als Modellverbindungen für die Polymere betrachtet werden können.

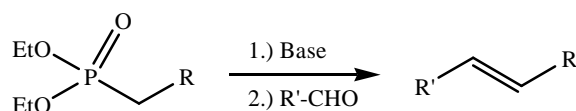
Die Polymere und Modellverbindungen sollten durch Elementaranalyse, Infrarot- bzw. NMR-Spektroskopie und gegebenenfalls über massenspektroskopische Untersuchungen strukturanalytisch charakterisiert werden. Darüber hinaus sollten UV/VIS- und photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen Aussagen über die photo-physikalischen Eigenschaften der Polymere und Modellverbindungen ermöglichen.

Weiterhin sollten geeignete ausgewählte Polymere auf ihre Anwendbarkeit in Polymersolarzellen überprüft werden.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1 Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion (HWE)

*L. Horner* entwickelte 1958 eine modifizierte *Wittig*-Reaktion unter Verwendung phosphonatstabilisierter Carbanionen, die von *Wadsworth* und *Emmons* weiterentwickelt wurde<sup>[63-66]</sup>. Im Vergleich zu den Phosphoryliden der *Wittig*-Reaktion<sup>[67]</sup> sind die phosphonatstabilisierten Carbanionen nucleophiler und basischer und reagieren rasch mit Aldehyden und Ketonen zu Alkenen<sup>[68-69]</sup>. Sie entstehen durch Deprotonierung von Alkylphosphonsäureestern mit starken Basen.



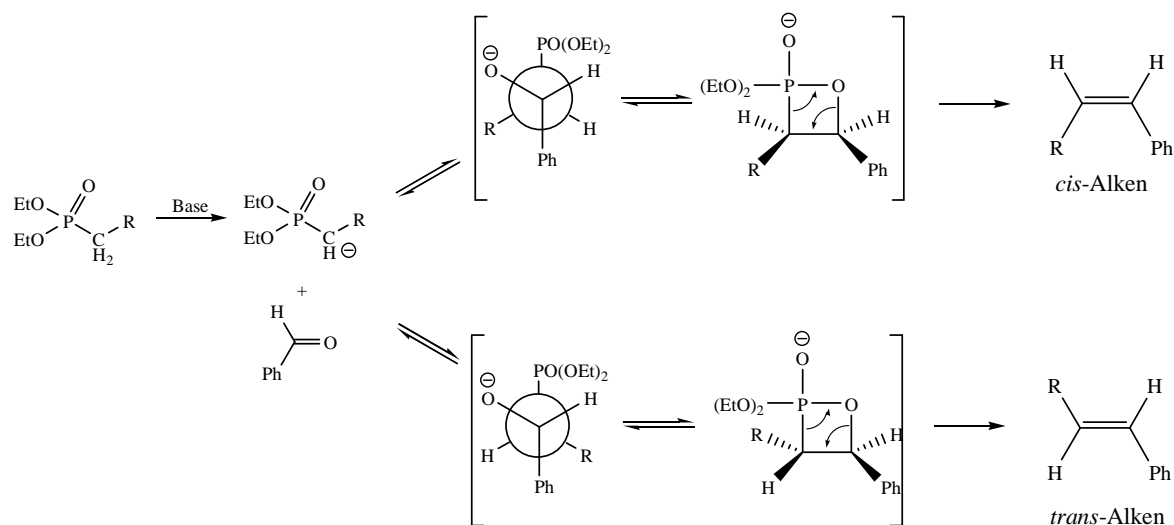
**Abb. 2.1:** Allgemeine Reaktionsgleichung der HWE-Reaktion

Die HWE-Reaktion ist besonders geeignet für Alkylphosphonsäureester, deren Substituent R die nach der Deprotonierung auftretende negative Ladung stabilisieren kann (z.B. R = COOR, NO<sub>2</sub>, Aryl, Vinyl, OR, NR<sub>2</sub>)<sup>[70]</sup>.

Der heute allgemein akzeptierte Mechanismus entspricht dem der *Wittig*-Reaktion und ist in *Abb. 2.2* am Beispiel der Reaktion mit Benzaldehyd dargestellt.

Die Reaktion beginnt mit der basischen Deprotonierung des Phosphonsäureesters. Das entstandene Phosphonatcarbanion addiert nucleophil an den positiv polarisierten Kohlenstoff der Carbonylverbindung und bildet so zunächst eine Betainstruktur. Die Reversibilität des ersten Additionsschrittes wurde durch Kreuzungs- und Deprotonierungsexperimente<sup>[71]</sup> demonstriert. Der darauffolgende Ringschluss zu einem Oxaphosphetanring stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Dies konnte durch quantenchemische Berechnungen bestätigt werden<sup>[72]</sup> und steht zudem in Einklang mit der beobachteten *E*-Selektivität der HWE-Reaktion, da stabilisierte Ylide mehrheitlich (*E*)-Alkene ergeben, labile Ylide wiederum führen meist zu (*Z*)-Alkenen. In der HWE ist der hohe Grad der Resonanzstabilisierung die Ursache für die Stabilität des Carbanions und somit auch für die hohe *trans* - Selektivität. Weiterhin kann die Stereoselektivität über

sterisch anspruchsvolle Substituenten, die Reaktionstemperatur und die Wahl der Base sowie des Lösungsmittels gesteuert werden<sup>[73]</sup>.

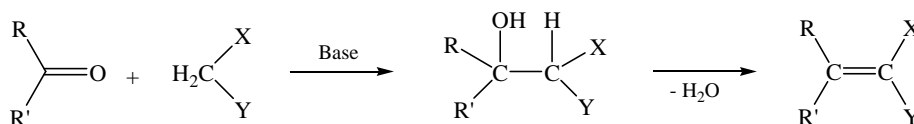


**Abb 2.2:** Mechanismus der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion am Beispiel mit Benzaldehyd

Die Vorteile gegenüber der Wittig-Reaktion sind neben der höheren Stereoselektivität, die Wasserlöslichkeit des entstehenden Salzes und die P-O-Aktivierung des Ylides, was auch zu guten Reaktionsausbeuten mit Ketonen führt. Des Weiteren sind die zum Einsatz kommenden Phosphonsäureester leicht über die *Michaelis-Arbuzov* - Reaktion zugänglich<sup>[74]</sup>.

## 2.2 Knoevenagel-Kondensation

Die *Knoevenagel*-Kondensation ist neben der *Wittig*- und *HWE*-Reaktion eine der grundlegenden Reaktionen zur Bildung von C-C-Doppelbindungen. Sie gilt als Spezialfall der Aldolreaktion zwischen Aldehyden oder Ketonen mit einer CH-aciden Verbindung. Hierzu gehören vor allem die von Knoevenagel untersuchte Malonester- und Acetessigester-Synthese<sup>[75]</sup> oder die Kondensation mit Malononitril und Cyanoessigester<sup>[76]</sup>. Intermediär entstehen dabei sekundäre Alkoholverbindungen, welche anschließend durch Dehydratisierung in die entsprechenden Olefine überführt werden.

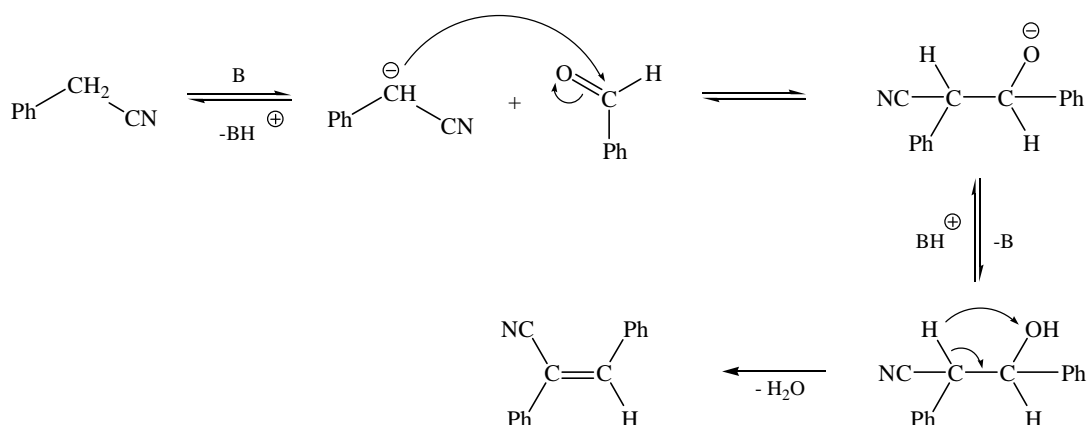


**Abb. 2.3:** Allgemeine Reaktionsgleichung der Knoevenagel-Reaktion

Durch elektronenziehende Substituenten X bzw. Y ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{SO}_2$ , etc.) wird die CH-Acidität an der Methylengruppe erhöht und eine Deprotonierung durch Basen ermöglicht. Zusätzliche Substituenten wie Phenylgruppen dienen der Stabilisierung des entstehenden Carbanions. Als Katalysatoren werden primäre, sekundäre, tertiäre Amine, aber auch Alkoholate verwendet.

Der Reaktionsmechanismus verläuft analog der Aldolreaktion<sup>[77-78]</sup> (Abb. 2.4). Im ersten Schritt wird die CH-acide Verbindung durch die als Katalysator zugegebene Base deprotoniert. Das gebildete Carbanion greift nucleophil am partiell elektropositiven Carbonylkohlenstoff an. Die folgende Protonierung des entstandenen Alkoholatanions durch die protonierte Base erfordert die Zugabe eines protischen Lösungsmittels (Alkohol), das als Protonenlieferant dient. Letzter Schritt ist die Eliminierung von Wasser unter Bildung der C-C-Doppelbindung.





**Abb 2.4:** Mechanismus der Knoevenagel-Kondensation am Beispiel mit Benzylcyanid und Benzaldehyd

Wie bei der Wittig- und der HWE-Reaktion können prinzipiell auch bei der Knoevenagel-Kondensation zwei stereoisomere Produkte entstehen. Untersuchungen des stereochemischen Verlaufs der Reaktion zeigten jedoch bei der Umsetzung aromatischer Aldehyde mit Cyanoessigester oder Cyanoacetamid, dass ausschließlich die Produkte entstehen, bei denen der Phenylring und die Cyanogruppe in *cis*-Stellung zueinander vorliegen<sup>[79]</sup>. Dies ist darauf zurückzuführen, dass jene anionische Zwischenstufe bevorzugt gebildet wird, bei der die räumlich anspruchsvollen Gruppen aufgrund verminderter sterischer Wechselwirkungen in antiperiplanarer Stellung stehen.

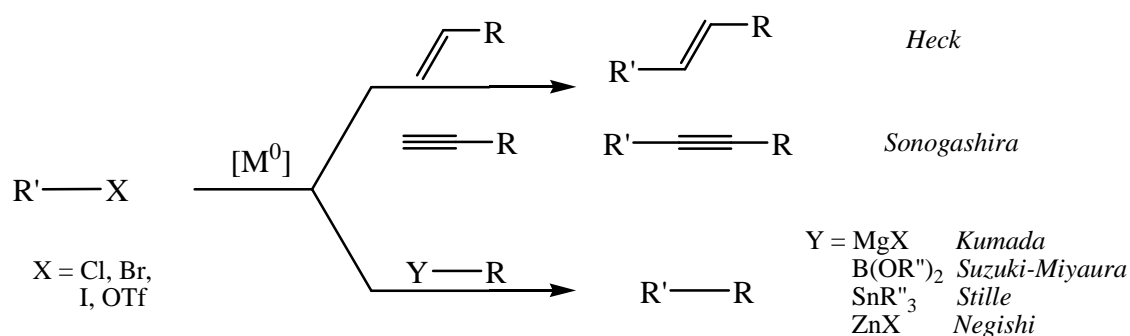
Die Knoevenagel-Kondensation eignet sich auch zur Darstellung von Poly(arylen-cyanoethylen)en aus bifunktionellen Aldehyden und Bis(cyanomethyl)aromaten, wobei das Kettenwachstum einem Stufenwachstumsmechanismus folgt. Die intermediär gebildeten Oligomere mit reaktiven Endgruppen reagieren schrittweise zu hochmolekularen Verbindungen nach dem oben genannten Mechanismus.

Mögliche Nebenreaktionen zur Knoevenagel-Kondensation sind einerseits die Verseifung der Nitrilgruppe zu Carboxylgruppen, andererseits die Addition der CH-aciden Methylengruppe an die CN-Dreifachbindung unter Baseneinwirkung (Thorpe-Reaktion)<sup>[80]</sup>.

## 2.3 Übergangsmetallkatalysierte C-C-Bindungsknüpfung

Im Laufe der stetigen Weiterentwicklung konjugierter Polymere wurde bald die Notwendigkeit von neuartigen Synthesemethoden offenbar. Seit den siebziger und achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelten sich übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen zu den leistungsfähigsten und vielseitigsten Reaktionen für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

Als erste Reaktion dieser Art beschrieb *Kumada* 1972 die Kupplung von Grignard-Reagentien mit Aryl- und Vinylhalogeniden durch Katalyse eines Nickel-Phosphin-Komplexes<sup>[81]</sup>. Die Anwendbarkeit der *Kumada*-Kupplung ist allerdings eingeschränkt, da Grignard-Reagentien viele funktionelle Gruppen nicht tolerieren. Seither wird weltweit an der Entwicklung und Optimierung neuer und leistungsfähiger übergangsmetallkatalysierter Reaktionen gearbeitet. Zu den wichtigsten Kupplungsreaktionen zählen neben der *Kumada*-Kupplung die *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung<sup>[82]</sup>, bei der Arylhalogenide mit Boronsäurederivaten gekuppelt werden, die *Heck*-Reaktion<sup>[83]</sup>, bei der Arylhalogenide mit Alkenen zu Stilbenen reagieren. Via *Stille*-Kupplung<sup>[84]</sup>, kuppeln Alkenyl- bzw. Arylstannate mit Arylhalogeniden, per *Sonogashira*-Reaktion<sup>[85]</sup> werden C-C-Bindungen durch Reaktion von Arylhalogeniden mit endständigen Alkinen geknüpft, und die *Negishi*-Kupplung<sup>[86]</sup> bezeichnet palladiumkatalysierte Reaktionen von Arylzinkverbindungen mit Arylhalogeniden.



**Abb 2.5:** ausgewählte übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen

Die genannten Reaktionen zeichnen sich durch milde Reaktionsbedingungen, einen geringen präparativen Aufwand und eine hohe Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen im Vergleich zu alternativen Reaktionsmethoden aus.

Der allgemeine Mechanismus übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplungen folgt unabhängig des eingesetzten Katalysator-Komplexes der *Tolmanschen* 16/18-Valenzelektronenregel<sup>[87]</sup> (Abb. 2.6).

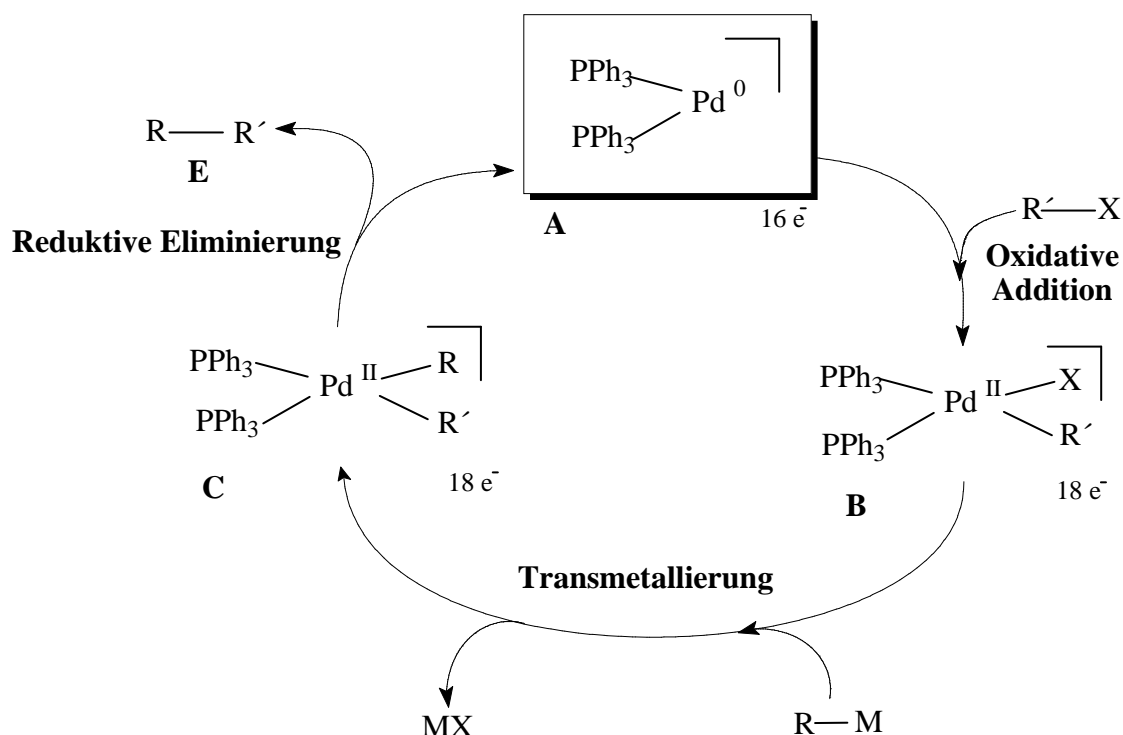


Abb. 2.6: Allgemeiner Katalysemechanismus am Beispiel palladiumkatalysierter Reaktionen<sup>[88]</sup>

Im ersten Schritt wird das Arylhalogenid oxidativ an den aktiven Komplex (A) addiert. Anstelle von Halogeniden kann können auch Triflat- oder Diazoniumverbindungen zum Einsatz kommen<sup>[89]</sup>. Da die oxidative Addition den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklus darstellt<sup>[90]</sup>, ist der Gang der Reaktivitäten:  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{OTf} < \text{I} < \text{N}^+\equiv\text{N}$  von Bedeutung. So ist es beispielsweise möglich Aryliodidverbindungen selektiv unter Toleranz von Arylbromiden umzusetzen<sup>[91]</sup>.

Im Anschluss an die *oxidative Addition* erfolgt eine *Transmetallierung*, bei der das Halogenid (X) gegen den organischen Rest (R) des Reaktionspartners ausgetauscht wird. Dieser zweite Schritt bestimmt durch verschiedene Reste (R) bzw. verschiedene Metallatome (M) das Wesen der jeweiligen Reaktion (s. a. Abb. 2.5).

Mehrfachbindungen werden über die *Heck-* (Doppelbindung) bzw. *Sonogashira-Kupplung* (Dreifachbindung) in das Zielprodukt eingeführt. Bei der *Sonogashira-Reaktion* wird das terminale Alkin mit Kupfer(I)iodid aktiviert und anschließend über die Transmetallierung an den Katalysatorkomplex gebunden. Die Anwesenheit von Kupfer(I) ist zwar nicht zwingend erforderlich<sup>[92-93]</sup>, erhöht jedoch im Allgemeinen die Reaktionsausbeute. Bei der

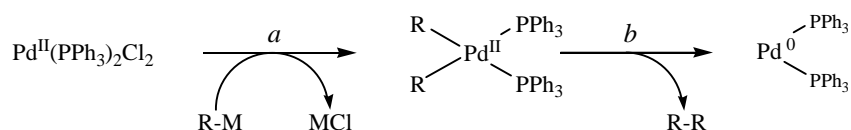
*Heck*-Reaktion findet, anstelle einer Transmetallierung, eine Insertion der Alkenkomponente nach vorangegangener  $\pi$ -Komplex-Bildung statt.

Die übergangsmetallkatalysierte Knüpfung von C-C-Einfachbindungen erfolgt unter anderem nach Bedingungen der *Kumada*-, *Negishi*-, *Stille*- oder *Suzuki*-Reaktion. Die für die *Kumada*-Kreuzkupplung eingesetzten Grignard-Verbindungen tolerieren nur wenige funktionelle Gruppen, was ihren Einsatz stark einschränkt. Weiterhin kann das aktive Reagenz ebenso wie die aktiven Zinkorganyl-Verbindungen der *Negishi*-Kupplung nicht isoliert und gereinigt werden um das Auftreten von Nebenreaktionen zu reduzieren. Dies gelingt für die Ausgangsstoffe der *Stille*- und *Suzuki*-Reaktion. Allerdings sind die bei der *Stille*-Kupplung eingesetzten Organozinn-Verbindungen hochgiftig und die Darstellung der Boronsäurederivate für die *Suzuki*-Reaktion gelingt oftmals nur in geringen Ausbeuten.

Durch abschließende *reduktive Eliminierung* des gewünschten Produktes (*R-R'*) geht der Katalysatorkomplex wieder in die aktive Spezies (**A**) über, und der Katalysezyklus kann von Neuem beginnen.

Durch die Entwicklung neuer Liganden wurde eine Vielzahl an Katalysatorsystemen erforscht, um die Effizienz der Reaktionen zu steigern und die Reaktionsbedingungen zu mildern<sup>[94-98]</sup>.

Die aktive Palladium(0)-Spezies wird entweder direkt eingesetzt, beispielsweise als Palladium(0)tetrakis(triphenylphosphin) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ), oder sie wird *in situ* aus einer Palladium(II)-Spezies wie Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4\text{Cl}_2$ ) generiert (Abb. 2.7). Nach zwei Transmetallierungsschritten von *R-M* und einer reduktiven Eliminierung von *R-R* liegt schließlich die aktive Katalysatorspezies vor.



**Abb. 2.7:** Generierung der aktiven Katalysatorspezies: a) Transmetallierung (2x); b) reduktive Eliminierung

Der Vorteil in diesem Umweg liegt in der Stabilität der Palladium(II)-Verbindungen im Vergleich zum Palladium(0) gegenüber Luftsauerstoff. Die Lagerstabilität des preisintensiven Katalysators kann auf diese Weise enorm verbessert werden. Nachteilig wirkt sich die Entstehung des unerwünschten Nebenproduktes *R-R* aus.

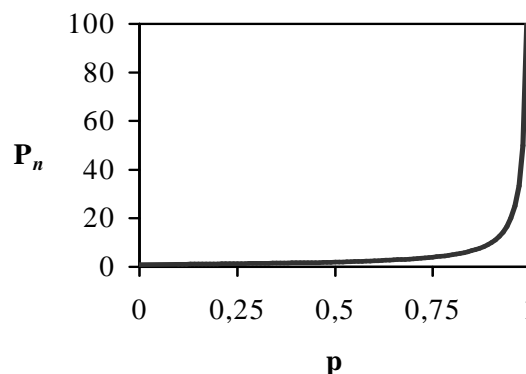
## 2.4 Grundlagen der Polykondensation

Bei einer Polykondensation reagieren bifunktionelle oder höher funktionelle Monomere unter Abspaltung kleiner Moleküle zu Polymeren. Sie verläuft über stabile, aber weiterhin reaktionsfähige, Zwischenprodukte, wobei die Kette stufenweise wächst und die Reaktivität der funktionellen Gruppen nicht von der Kettenlänge abhängt. Die Polykondensation gehört, wie auch die Polyaddition, zur Reaktionsklasse der Stufenwachstumspolymerisationen<sup>[99-100]</sup>, das heißt zunächst reagieren nur die Monomere miteinander zu Oligomeren, diese reagieren anschließend mit weiteren Monomeren bzw. Oligomeren zu höheren Oligomeren und letztendlich zu Polymeren. Um zu hochmolekularen Polykondensaten zu gelangen, sind verschiedene Voraussetzungen zu beachten: Die Kinetik (Erhöhung der Reaktionstemperatur), Thermodynamik (Entfernung der Reaktionsprodukte), sowie die Primärstruktur der Monomere (Überführung der Monomere in energiereichere Verbindungen)<sup>[101]</sup> sowie ein hoher Umsatzgrad sind entscheidend. Die *Carothers*-Gleichung beschreibt für die Stufenwachstumsreaktion mit stöchiometrischem Einsatz der Monomere die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades  $\bar{P}_n$  vom Umsatz  $p$ .<sup>[102]</sup>

**Carothers-Gleichung:** 
$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p} \quad \text{mit} \quad p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

$N_0$  - Zahl der funktionellen Gruppen zum Zeitpunkt  $t = 0$  (Beginn der Reaktion)

$N_t$  - Zahl der funktionellen Gruppen zum Zeitpunkt  $t$



**Abb. 2.8:** Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatzgrad nach der Carothers-Gleichung

Wie in *Abb. 2.8* veranschaulicht, muss man zum Erreichen eines Polymerisationsgrades von 50 mindestens einen Umsatz von 98% gewährleisten. Man benötigt für

Polymersynthesen demzufolge sehr hohe Umsätze, wobei keine Nebenreaktionen auftreten dürfen. Die Reinheit der Monomere ist außerordentlich wichtig im Bezug auf die erzielbaren Polymerisationsgrade der darzustellenden Makromoleküle.

Bei nicht moläquivalentem Einsatz der Monomere wird die *Carothers*-Gleichung um den Stöchiometriefaktor  $r$  erweitert:

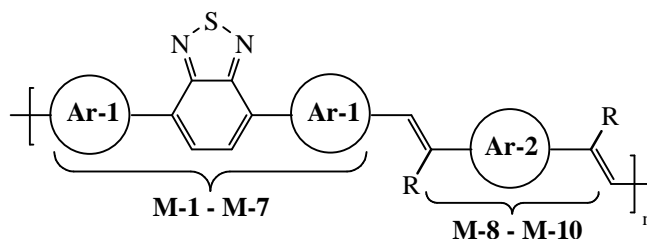
$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2p} \quad \text{mit} \quad r = \frac{n_A}{n_B} \leq 1$$

Hierbei sind  $n_A$  und  $n_B$  die Stoffmengen der jeweiligen funktionellen Gruppen  $A$  bzw.  $B$ . Für  $r = 1$ , was äquimolaren Verhältnissen entspricht, geht die zweite Gleichung in die erstgenannte über. Für  $r < 1$  werden geringere Molmassen erreicht als bei stöchiometrischen Stoffmengenverhältnissen. Ein weiteres Merkmal dieser Stufenwachstumsreaktion besteht darin, dass der Polymerisationsgrad linear mit der Reaktionszeit ansteigt, das heißt, verlängerte Reaktionszeiten ermöglichen den erforderlichen hohen Umsatz. Deshalb sind in der Praxis Reaktionszeiten von mehreren Tagen keine Seltenheit.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

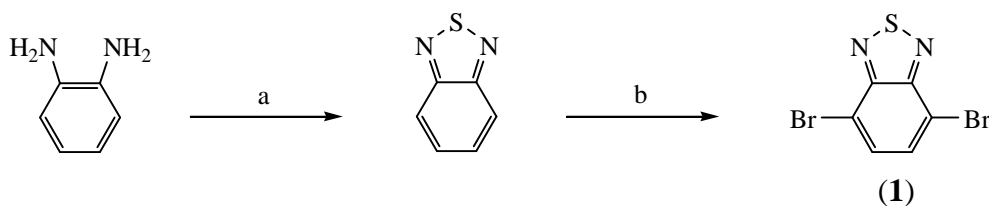
#### 3.1 Synthese der Vorstufen

Der zentrale Baustein aller im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Polymere ist die *Arylen-Benzothiadiazol-Arylen*-Einheit, die bereits durch die Monomerverbindungen **M-1** – **M-7** vorgegeben wird (Abb. 3.1). Diese „Dreikern“-Monomere werden über C-C-Bindungsknüpfung von 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) mit einem entsprechenden Arylen erhalten.



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau der Polymere:  $R = H, CN$ ;  
Ar – arylen; M – Grundstruktur der Monomere

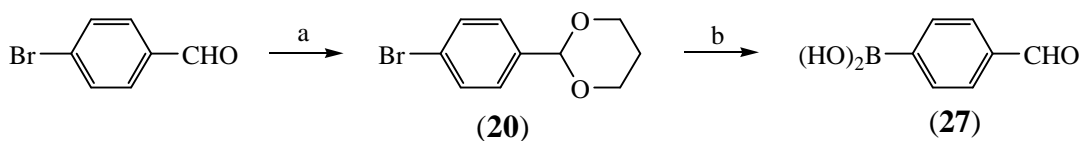
Die Umsetzung von *o*-Phenyldiamin mit Thionylchlorid ergibt in guten Ausbeuten Benzo[1,2,5]thiadiazol, und nach Bromierung mit elementarem Brom in wässriger HBr-Lösung in der Siedehitze erhält man 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**).<sup>[103]</sup> Nach säulenchromatographischer Reinigung und anschließender Umkristallisation aus Methanol liegt das Produkt als farbloses Pulver vor.



**Abb. 3.2:** Darstellung von 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**): (a)  $SOCl_2$ ,  $CH_2Cl_2$ , RT, 6h; 90 % (b)  $Br_2$ , HBr (48%), Rückfluss, 6h; 85 %

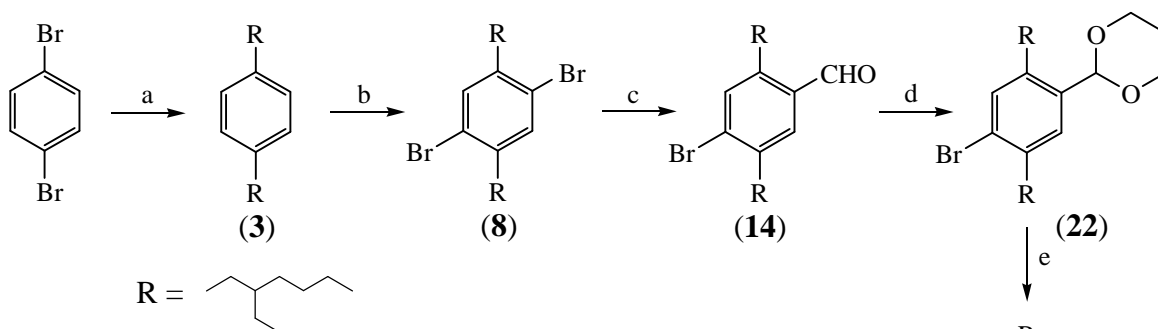
Die zur Darstellung der Monomere **M-1** – **M-7** benötigten Arylen-Einheiten werden über mehrstufige Synthesen erhalten. Die einfachste, 4-Formyl-phenylboronsäure (**27**), kann in zwei Schritten aus *p*-Brombenzaldehyd gewonnen werden (Abb. 3.3)<sup>[104]</sup>. Dabei wird zuerst die Carbonyl-Funktion durch Acetalisierung mit 1,3-Propandiol geschützt. Das Zwischenprodukt (**20**) wird in eine Grignardverbindung überführt und diese bei  $-60^\circ C$  mit

Triisopropylborat versetzt. Bei der anschließenden Verseifung mit wässriger HCl-Lösung wird die Boronsäure freigesetzt, gleichzeitig das Acetal gespalten und man erhält (27).



**Abb. 3.3:** Synthese der Verbindung (27): (a) 1,3-Propandiol,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , Toluol, Rückfluss, 10h; 95 %; (b) i) Mg, THF,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\text{B}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ , 24 h ii) 2 M HCl, RT, 12 h; 60 %

Die Darstellung alkylsubstituierter Phenyleneinheiten gestaltet sich umfangreicher und soll kurz am Beispiel der Synthese von 4-Formyl-2,5-bis(2-ethylhexyl)phenylboronsäurepinakolester (28) erläutert werden (Abb. 3.4): 1,4-Bis-(2-ethylhexyl)benzen (3) wird durch Kumada-Kreuzkupplung<sup>[105]</sup> von *p*-Dibrombenzen und 2-Ethylhexylmagnesiumbromid gewonnen. Die anschließende Bromierung<sup>[106]</sup> in Methylenechlorid unter Lichtausschluss ergibt 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzen (8), welches im nächsten Schritt mit einer äquimolaren Menge Butyllithium in getrocknetem Diethylether versetzt wird. Nach Zugabe eines geringen Überschusses DMF und darauf folgender saurer Aufarbeitung erhält man 4-Brom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzaldehyd (14). Im Anschluss daran wird die Carbonylgruppe durch Acetalbildung geschützt (22) und die Boronsäure-Funktionalität eingeführt. Als Rohprodukt erhält man die freie Boronsäure, welche mit Pinakol in den entsprechenden Ester umgewandelt wird. Nach säulenchromatographischer Reinigung in Hexan/Ethylacetat (10:1) liegt das Produkt (28) als hellgelbes Öl vor.

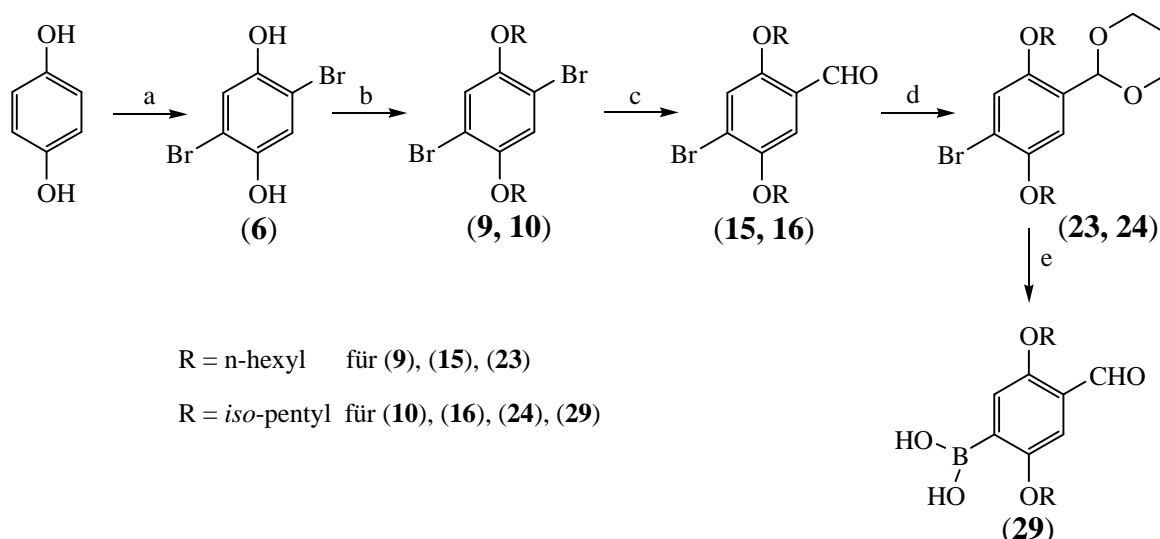


**Abb. 3.4:** (a)  $\text{R-MgBr}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ , Rückfluss, 8h; 70 %; (b)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 12h; 65 %; (c) i)  $\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 30 min; ii) DMF, RT, 2h, iii) 2M HCl, RT, 1h; 74 %; (d) 1,3-Propandiol,  $\text{BF}_3$ , Toluol, Rückfluss, 10h; 92 %; (e) i) Mg, THF,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\text{B}(\text{O}-i\text{Pr})_3$ , RT, 24 h; ii) 2 M HCl, RT, 24 h; iii) Pinakol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , RT, 12h; 45 %



Die Darstellung des entsprechenden Phenylens mit n-Octyl-Seitengruppen erfolgt nach der eben beschriebenen Route, wobei auf den letzten Schritt verzichtet wird, da bereits die Vorstufe 2-(4-Brom-2,5-bis(octyl)phenyl)-[1,3]dioxan (**21**) zur Synthese des entsprechenden Monomers verwendet werden kann (s. Kapitel 3.2).

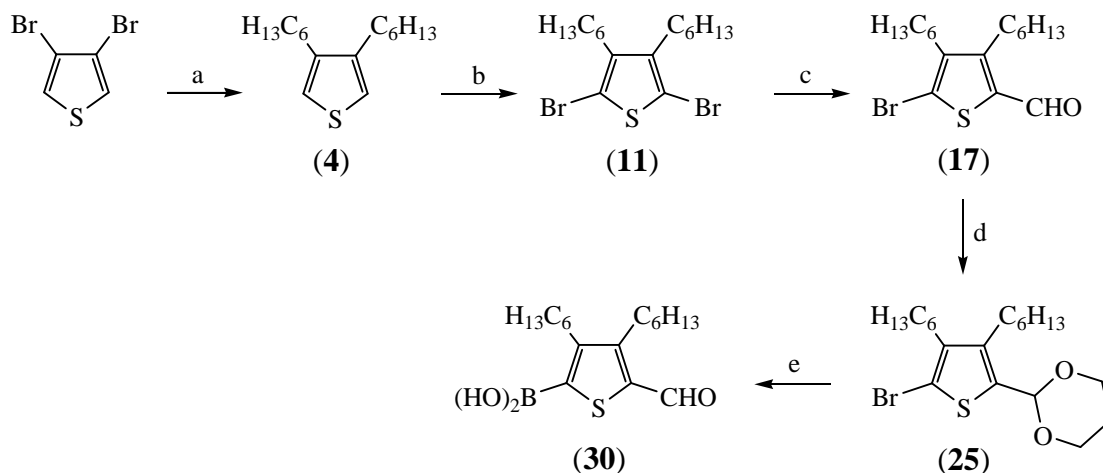
Die Synthese alkoxy-substituierter Phenylene erfolgt nach einem ähnlichen Schema (Abb. 3.5). Hydrochinon wird mit Brom in Eisessig zu 2,5-Dibrom-1,4-hydrochinon (**6**) umgesetzt<sup>[107]</sup> und mit dem entsprechenden Alkylbromid in Ethanol verethert (**9**, **10**). Daran anschließend wird die Aldehyd-Gruppe eingeführt (**15**, **16**) und mit 1,3-Propandiol geschützt (**23**, **24**)<sup>[108]</sup>. Das Phenylenderivat mit *iso*-Pentyloxy-Seitengruppen (**24**) wird weiter in die 4-Formyl-2,5-bis-(isopentyloxy)phenylboronsäure (**29**) überführt.



**Abb. 3.5:** (a)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{AcOH}$ , RT, 24h; 55 %; (b)  $\text{R-Br}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{EtOH}$ , Rückfluss, 3h; (**9**): 75 %; (**10**): 65 % (c) i)  $\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , ii)  $\text{DMF}$ , RT, 2h, iii) 2 M  $\text{HCl}$ , RT, 30 min; (**15**): 75 %; (**16**): 65 %; (d) 1,3-Propandiol,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , Toluol, Rückfluss, 10h; (**23**): 94 %; (**24**): 82 %; (e) i)  $\text{BuLi}$ , THF,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\text{B(O-iPr)}_3$ , 24 h ii) 2 M  $\text{HCl}$ , RT, 24 h; 46 %

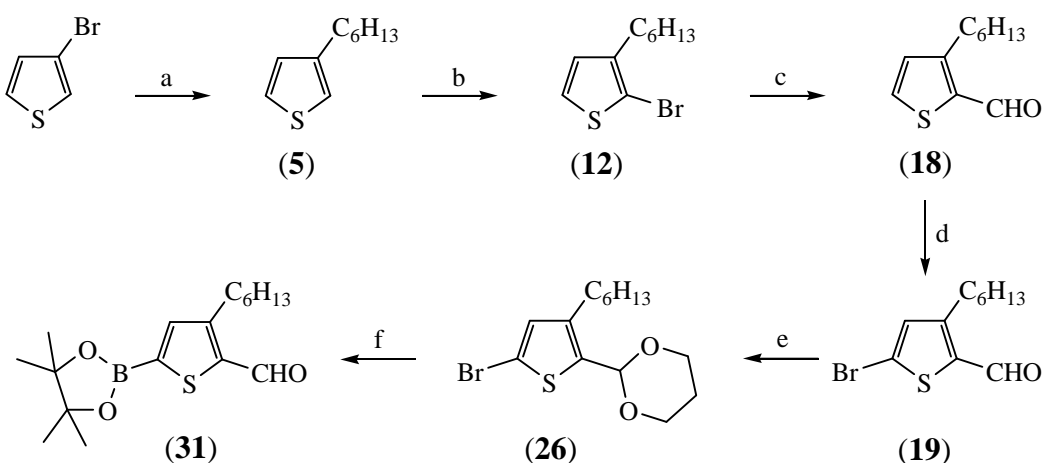
Der erste Schritt der mehrstufigen Synthese von 3,4-disubstituierten Thiophenderivaten als Aryleneinheit ist erneut eine *Kumada*-Kreuzkupplung (Abb. 3.6). Kommerziell erhältliches 3,4-Dibromthiophen ergibt mit frisch dargestelltem n-Hexylmagnesiumbromid unter Katalyse von Nickel(1,3-(diphenylphosphin)propan)dichlorid ( $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ ) in trockenem Diethylether 3,4-Dihexylthiophen (**4**)<sup>[109]</sup>. Die Bromierung von (**4**) mit NBS bei Raumtemperatur in THF wird unter Lichtausschluss durchgeführt<sup>[110]</sup> und man erhält in guten Ausbeuten 2,5-Dibrom-3,4-dihexylthiophen (**11**). Nach der oben beschriebenen Methode wird die Aldehydgruppe eingeführt (**17**), welche im Anschluss daran als Acetal

geschützt wird (**25**). Die im letzten Schritt dargestellte 5-Formyl-3,4-dihexylthiophen-2-boronsäure (**30**) liegt als rotes Öl vor.



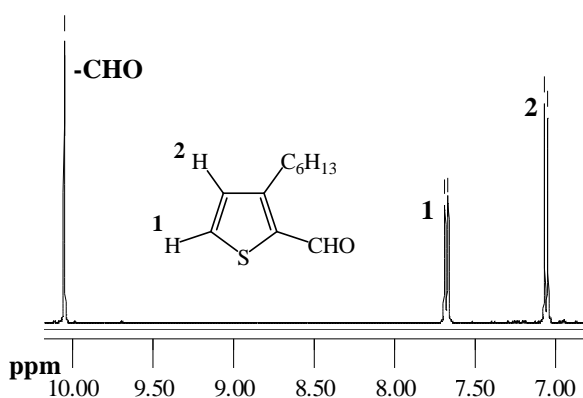
**Abb. 3.6:** (a)  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , Rückfluss, 6h; 70 %; (b)  $\text{NBS}$ ,  $\text{THF}$ , RT, 3h; 85 %; (c) i)  $\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-40^\circ\text{C}$ , ii)  $\text{DMF}$ , RT, 1h, iii)  $2\text{M HCl}$ , RT, 1h; 83 %; (d)  $1,3\text{-Propandiol}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , Toluol, Rückfluss, 3h; 95 %; (e) i)  $\text{BuLi}$ ,  $\text{THF}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\text{B(O-}i\text{Pr)}_3$ , RT, 8h ii)  $2\text{M HCl}$ , RT, 1h

Der Reaktionsweg zur Synthese von 3,4-Dihexylthiophen (**4**), kann auch auf die Darstellung von 3-Hexylthiophen (**5**) aus 3-Bromthiophen angewandt werden (Abb. 3.7). Die elektronenschiebende Wirkung der Hexylkette in (**5**) erhöht die Elektronendichte am C2-Atom des Thiophenrings im Vergleich zum C5-Atom. Trotz der erhöhten sterischen Hinderung findet daher ein Angriff elektrophiler Reagenzien bevorzugt an der C2-Position statt. Wird (**5**) bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer äquimolaren Menge  $\text{NBS}$  versetzt, entsteht 2-Brom-3-hexylthiophen (**12**) als Hauptprodukt<sup>[110]</sup>.



**Abb. 3.7:** (a)  $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni(dppp)Cl}_2$ , Rückfluss, 6h; 73 %; (b)  $\text{NBS}$ ,  $\text{THF}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 1h; 80 %; (c) i)  $\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-70^\circ\text{C}$ , ii)  $\text{DMF}$ , RT, 1h, iii) konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , RT, 1h; 67 %; (d)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , RT, 24h;  $50^\circ\text{C}$ , 3h; 57 %; (e)  $1,3\text{-Propandiol}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , Toluol, Rückfluss, 5h; 78 %; (f) i)  $\text{BuLi}$ ,  $\text{THF}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $\text{B(O-}i\text{Pr)}_3$ , RT, 8h; ii)  $2\text{M HCl}$ , RT, 1h; iii) Pinakol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , RT, 6h

Im folgenden Schritt wird (**12**) mit Butyllithium versetzt. Da hier eine Deprotonierung am C5 möglich ist<sup>[111]</sup>, wird die Reaktion bei -70 °C durchgeführt. So soll sichergestellt werden, dass das Lithium-Kation ausschließlich am C2-Atom angreift. Nach anschließender Zugabe von DMF und wässriger Aufarbeitung wird 3-Hexylthiophen-2-carbaldehyd (**18**) mittels Säulenchromatographie gereinigt (Abb. 3.8). Die Umsetzung dieses Zwischenproduktes mit 1,3-Propandiol ergab ein schwarzes Öl, aus dem weder ein Produkt, noch ein Ausgangsstoff isoliert werden konnte. Vermutlich wird durch die entstandene Acetal-Gruppe die Elektronendichte am C5-Atom des Thiophenrings so stark



**Abb. 3.8:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von (**18**). Die Signale der am Thiophenring gebundenen Wasserstoffatome bei 7.68 und 7.06 ppm spalten aufgrund ihrer direkten Nachbarschaft zueinander zu Dupletts ( $^3J = 2,5 \text{ Hz}$ ) auf (s.a. Experimenteller Teil)

erhöht, dass die Verbindung unter Normalbedingungen instabil ist. Ist das Wasserstoffatom an C5 durch eine elektronenziehende Gruppe substituiert, sollte das Acetal stabilisiert werden. Da eine Bromierung von (**18**) mit NBS auch bei erhöhter Temperatur nicht zum Produkt (**19**) führte, wurde elementares Brom eingesetzt, das deutlich reaktiver ist. Nach der Zugabe von Brom zu einer Lösung aus (**18**) in Chloroform wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach einer säulenchromato-

graphischen Reinigung erhielt man 5-Brom-3-hexylthiophen-2-carbaldehyd (**19**) als hellbraunes Öl. Das anschließende Einbringen der Schutzgruppe an der Aldehyd-Funktion führte zum Zwischenprodukt (**26**). Zur Darstellung der Boronsäure wurde in der Kälte BuLi und Triisopropylborat zugegeben. Das nach der schwach sauren Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde mit Pinakol zum Ester (**31**) umgesetzt.

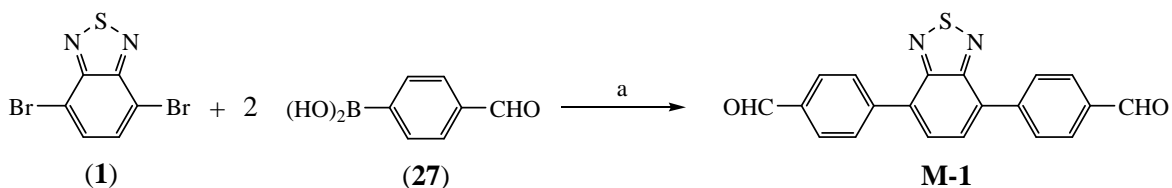
## 3.2 Monomerverbindungen

### 3.2.1 Synthese der Monomerverbindungen

Der abschließende Syntheseschritt zur Darstellung der „Dreikern“-Monomere wurde nach zwei Methoden durchgeführt. 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) wurde mit einem entsprechenden Reaktionspartner entweder über eine *Suzuki*-Reaktion oder eine *Negishi*-Reaktion zum jeweiligen Monomer umgesetzt. In beiden Fällen handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung mit vergleichbarem Reaktionsverlauf (s. Kap. 2.3).

Die *Suzuki*-Kreuzkupplung ist eine etablierte sowie vielfach in der Literatur beschriebene Methode zur C-C-Bindungsknüpfung<sup>[112]</sup>, die auch in der vorliegenden Arbeit erfolgreich angewendet werden konnte.

Die Durchführung der *Suzuki*-Reaktion soll anhand der Synthese des Monomers **M-1** kurz veranschaulicht werden (Abb. 3.9). 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) und 4-Formyl-phenylboronsäure (**27**) werden in Toluol gelöst. Man gibt eine verdünnte Natriumcarbonatlösung sowie einige Tropfen Aliquat 336 hinzu und lässt eine Stunde im Argonstrom rühren. Nach Zugabe des Katalysators Palladium-tetrakis(triphenylphosphin) ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) wird für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und arbeitet die Reaktionslösung wässrig auf. Aus der organischen Phase erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung **M-1** als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 60%.

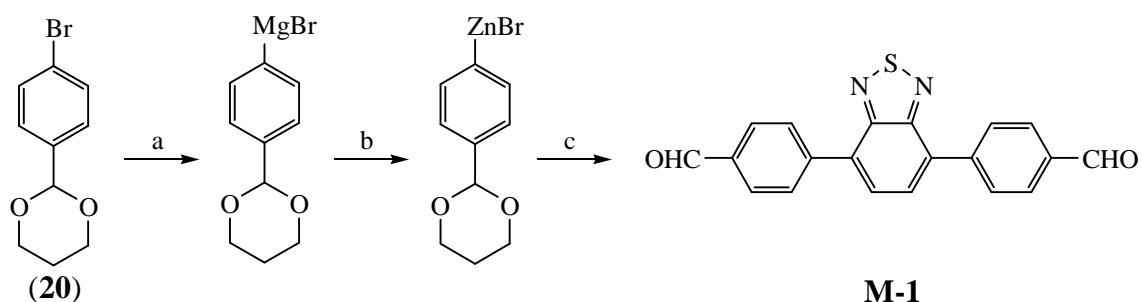


**Abb. 3.9:** Synthese von **M-1** über *Suzuki*-Reaktion: (a)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Toluol, 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Rückfluss, 24h, 60%

Im Verlauf der präparativen Durchführungen der *Suzuki*-Reaktion wurde deutlich, dass die Darstellung und säulenchromatographische Reinigung der Boronsäurederivate nur unter beträchtlichem Zeitaufwand und in mäßigen Ausbeuten gelingt (45-60%). Die anschließende Kreuzkupplung ist ebenfalls zeitintensiv und mit Ausbeuteverlusten verbunden<sup>[113]</sup>.

Die *Negishi*-Kupplung bietet die Möglichkeit, auf die zeitaufwendige Darstellung der Boronsäuren zu verzichten und zudem die Reaktionszeit zu verkürzen<sup>[113-114]</sup>. Ebenso vorteilhaft ist die hohe Toleranz der Organozinkverbindungen gegenüber funktionellen

Gruppen<sup>[115]</sup>. Das Zinkorganyl wird *in situ* gebildet und mit dem Reaktionspartner umgesetzt. Als Beispiel soll abermals die Synthese der Modellverbindung **M-1** dienen. Mit Magnesium kann die geschützte Carbonylverbindung (**20**) in die korrespondierende Grignard-Verbindung überführt werden (Abb. 3.10). Gibt man Zinkdibromid in THF hinzu, fällt unter spontaner leichter Erwärmung ein farbloser, wasserlöslicher Niederschlag aus ( $\text{MgBr}_2$ ). Zu dieser Suspension wird eine Lösung aus 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) und Katalysator  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  in THF gegeben und das Gemisch für acht Stunden in der Siedehitze gerührt. Durch Zugabe verdünnter Salzsäure wird die Reaktion abgebrochen und die geschützte Aldehydgruppe freigesetzt. Nach abschließender säulenchromatographischer Reinigung wird das Zielprodukt **M-1** in 65%iger Ausbeute als gelbes Pulver erhalten.



**Abb. 3.10:** Synthese von **M-1** über Negishi-Kupplung: a) Mg, THF, Rückfluss, 1h; b) *in situ*:  $\text{ZnBr}_2$ , RT, 1h; c) *in situ*: 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , Rückfluss, 8h; 65 %

Versuche der direkten Darstellung des Zinkorganyls durch Umsetzen von (**20**) mit Zinkstaub führten nicht zum erwarteten Produkt. Wird hingegen (**20**) mit n-Butyllithium versetzt, entsteht das entsprechende Lithiumorganyl. Durch Zugabe von wasserfreiem Zinkdibromid besteht die Möglichkeit, die Organo-Lithiumverbindung in das Zinkorganyl zu überführen<sup>[116]</sup>. Dies gelang allerdings nur in begrenztem Umfang, nach dem Beenden der Reaktion lag das Zielprodukt lediglich in 2%iger Ausbeute vor und so wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Die Monomerverbindungen **M-1**, **M-3**, **M-5**, **M-6** und **M-7** wurden über *Suzuki*-Kupplung von 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) mit dem entsprechenden Boronsäurederivat dargestellt.

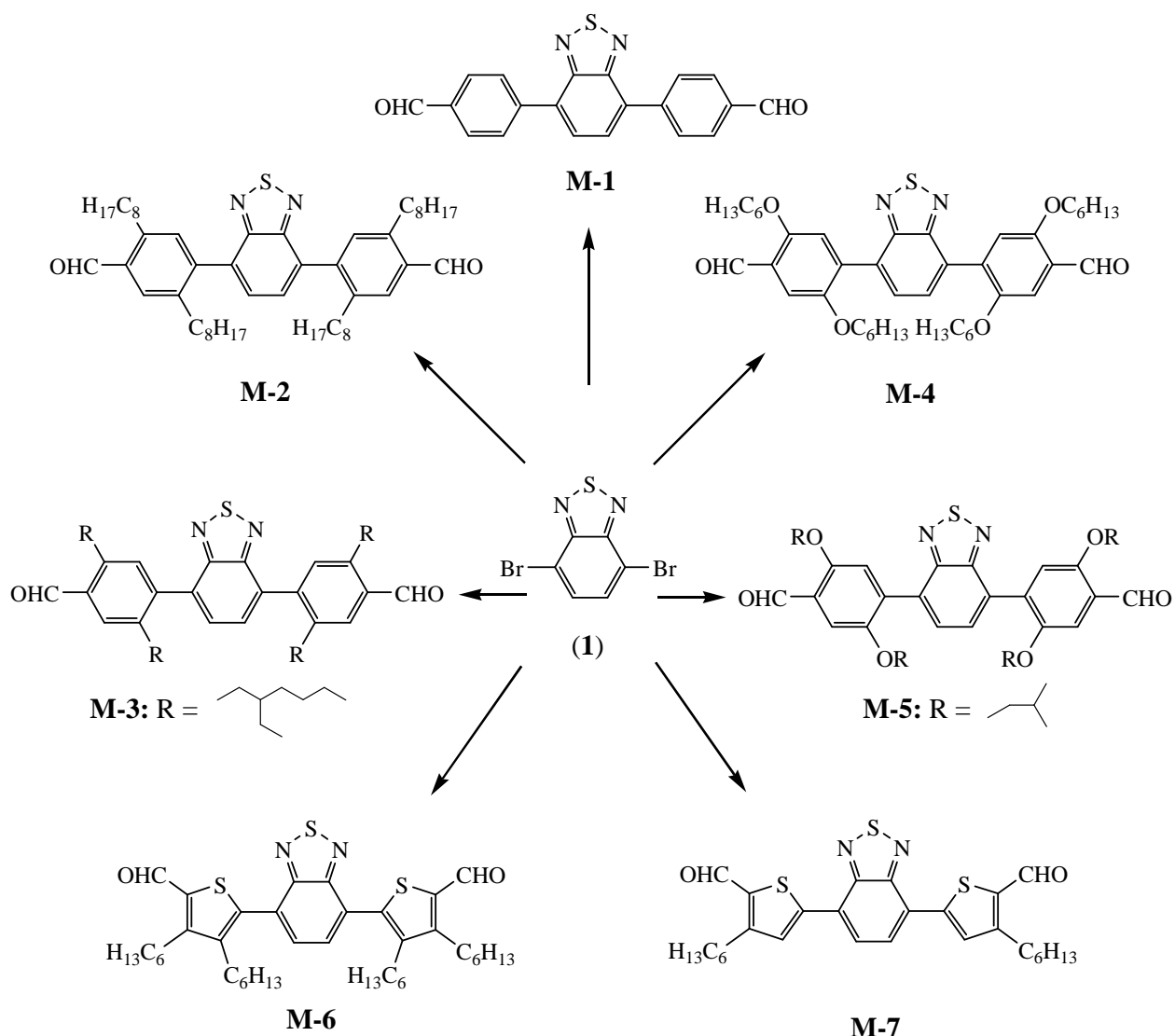


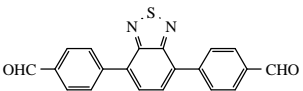
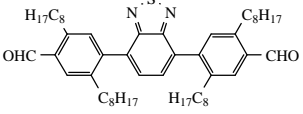
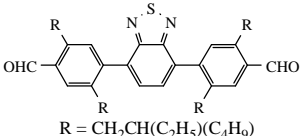
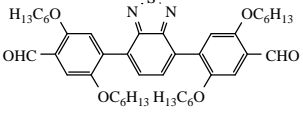
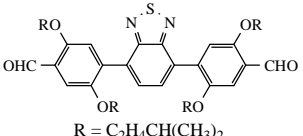
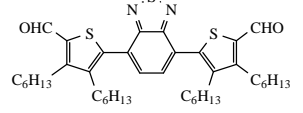
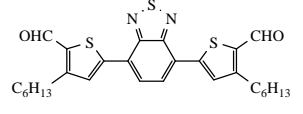
Abb. 3.11: schematische Übersicht der Synthesen der Dreikern-Monomere **M1** – **M7**

**M-3** und **M-5** konnten bereits in ausreichender Menge nach *Suzuki* erhalten werden, als sich die *Negishi*-Route als vorteilhafter erwies (s. Kapitel 3.2.1), sodass nur die Verbindungen **M-1**, **M-2**, und **M-4** nach der *Negishi*-Methode dargestellt wurden.

Die Umsetzung der geschützten Thiophencarbaldehyde (**25**) und (**26**) wurde ebenfalls unter *Negishi*-Bedingungen durchgeführt. Doch nach Aufarbeitung der Reaktionsmischungen konnten die Monomere **M-6** und **M-7** nicht isoliert werden. Dieses Ergebnis trat unerwartet ein, da in der Literatur bereits C-C-Kupplungen von Thiophenderivaten nach *Negishi* beschrieben sind<sup>[114]</sup>. Die Monomere **M-6** und **M-7**

wurden letztendlich über *Suzuki*-Kupplung der entsprechenden Boronsäurederivate (**30**) bzw. (**31**) mit 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) erhalten.

Die chemischen Strukturen aller Monomere wurden über die Ergebnisse von NMR-, Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestätigt.

| Verbindung |   | Reaktionsweg/-ausbeute * |      | Elementaranalyse |       |       |
|------------|---|--------------------------|------|------------------|-------|-------|
|            |   |                          |      |                  | ber   | gef   |
| <b>M-1</b> |    | <i>Suzuki</i>            | 60 % | C                | 69,75 | 69,05 |
|            |   | <i>Negishi</i>           | 65 % | H                | 3,51  | 3,71  |
|            |   |                          |      | N                | 8,13  | 7,94  |
|            |   |                          |      | S                | 9,31  | 9,14  |
| <b>M-2</b> |    | <i>Negishi</i>           | 70 % | C                | 78,74 | 78,65 |
|            |   |                          |      | H                | 9,66  | 9,72  |
|            |   |                          |      | N                | 3,53  | 3,30  |
|            |   |                          |      | S                | 4,04  | 3,90  |
| <b>M-3</b> |   | <i>Suzuki</i>            | 70 % | C                | 78,74 | 78,66 |
|            |   |                          |      | H                | 9,66  | 9,06  |
|            |   |                          |      | N                | 3,53  | 3,39  |
|            |   |                          |      | S                | 4,04  | 3,79  |
| <b>M-4</b> |  | <i>Negishi</i>           | 54 % | C                | 70,93 | 70,95 |
|            |   |                          |      | H                | 8,12  | 8,11  |
|            |   |                          |      | N                | 3,76  | 3,57  |
|            |   |                          |      | S                | 4,30  | 4,19  |
| <b>M-5</b> |  | <i>Suzuki</i>            | 45 % | C                | 69,74 | 69,93 |
|            |   |                          |      | H                | 7,61  | 7,56  |
|            |   |                          |      | N                | 4,07  | 3,87  |
|            |   |                          |      | S                | 4,65  | 4,54  |
| <b>M-6</b> |  | <i>Suzuki</i>            | 51 % | C                | 69,32 | 69,10 |
|            |   |                          |      | H                | 8,14  | 7,23  |
|            |   |                          |      | N                | 4,04  | 4,01  |
|            |   |                          |      | S                | 13,88 | 13,72 |
| <b>M-7</b> |  | <i>Suzuki</i>            | 45 % | C                | 64,09 | 63,97 |
|            |   |                          |      | H                | 6,15  | 5,88  |
|            |   |                          |      | N                | 5,34  | 5,32  |
|            |   |                          |      | S                | 18,33 | 18,25 |

**Tabelle 1:** Reaktionsausbeuten und Elementaranalysen der Monomere: \*Reaktionsausbeuten beziehen sich auf den Umsatz von 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**)

### 3.2.2 Vergleich der Syntheserouten

Die *Suzuki*-Reaktion ist als zuverlässige Methode für die Knüpfung von C-C-Bindungen bekannt<sup>[112]</sup> und wurde daher auch als geeignete Methode zur Darstellung der Monomere **M-1** – **M-7** betrachtet. Allerdings stellte sich im Verlauf der Synthesearbeiten heraus, dass sowohl die Darstellung der Boronsäure-Vorstufen als auch die *Suzuki*-Reaktion selbst bei den hier vorgestellten Verbindungen nur in moderaten Ausbeuten gelingt. Besonders für die Synthese der Monomerverbindungen **M-2** – **M-7** mit Alkyl- bzw. Alkoxysubstituierten Arylengruppen ist dies ein gewichtiger Nachteil, da die entsprechenden Ausgangsverbindungen nur über mehrstufige Synthesen darstellbar sind. Des Weiteren ist die Darstellung der Boronsäurederivate mit hohem zeitlichen und präparativen Aufwand verbunden.

Bei der *Negishi*-Kupplung ist die reaktive Verbindung ein Zinkorganyl, das aus einem Grignard-Reagenz und Zinkchlorid dargestellt werden kann<sup>[117]</sup>. Die Umsetzung der Organo-Zink-Verbindung mit einem entsprechenden Reaktionspartner erfolgt *in situ*, im Gegensatz zur *Suzuki*-Kupplung entfällt somit die zeitintensive Aufarbeitung und Reinigung der reaktiven Spezies. Ein weiterer Vorteil der *Negishi*-Kupplung liegt in der deutlich kürzeren Reaktionsdauer.

Allerdings bietet die *Negishi*-Kupplung auch Nachteile. So ist für einen effektiven Umsatz ein erhöhter Überschuss der reaktiven Zinkorganylverbindung notwendig<sup>[118]</sup>, demgegenüber genügt für die *Suzuki*-Reaktion ein leichter Überschuss an Boronsäure. Da jedoch, wie bereits angesprochen, die mit Ausbeuteverlusten verbundene Darstellung der Boronsäurederivate für die *Negishi*-Reaktion nicht notwendig ist, wird dieser Nachteil wieder aufgewogen. Über eine Variation des hier verwendeten Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Katalysators kann die Ausbeute der *Negishi*-Reaktion und somit der Umsatz der Zinkorganyle gesteigert werden<sup>[119]</sup>.

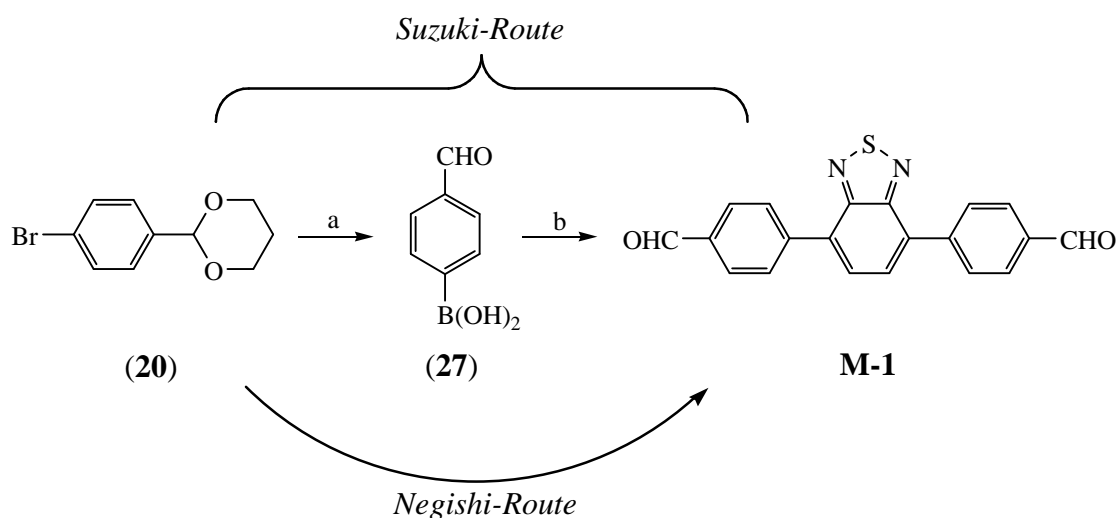
In *Tabelle 2* sind die Umsatzausbeuten für die *Suzuki*- und der *Negishi*-Reaktion gegenübergestellt. Die Ausbeuteangaben in dieser Tabelle beziehen sich auf die Arylenacetal-Zwischenstufen (**20** – **26**), die für beide Reaktionswege als Vorstufen auftreten.



| Monomerverbindung | Arylenacetal | Umsatz*      |                 |
|-------------------|--------------|--------------|-----------------|
|                   |              | nach Suzuki  | nach Negishi    |
| <b>M-1</b>        | (20)         | 36 %         | 32 %            |
| <b>M-2</b>        | (21)         | <i>n.d.</i>  | 36 %            |
| <b>M-3</b>        | (22)         | 30 %         | <i>n.d.</i>     |
| <b>M-4</b>        | (23)         | <i>n. d.</i> | 40 %            |
| <b>M-5</b>        | (24)         | 20 %         | <i>n.d.</i>     |
| <b>M-6</b>        | (25)         | 26 %         | keine Umsetzung |
| <b>M-7</b>        | (26)         | 30 %         | keine Umsetzung |

**Tabelle 2:** \* Umsatz der Arylenacetal-Verbindungen (20) – (26) zum jeweiligen Monomer; *n.d.*: nicht durchgeführt

Da nur Monomer **M-1** nach beiden beschriebenen Syntheserouten dargestellt wurde, lässt sich nur in diesem Fall ein konkreter Vergleich der Effizienz der Reaktionen vollziehen. Doch durch das Einsparen einer Synthesestufe (Abb. 3.12), der daraus resultierenden stark verkürzten Reaktionsdauer und einem erheblich geringeren präparativen Aufwand erscheint die *Negishi*-Kupplung für die meisten der hier genannten Beispiele als die geeignetere Methode, lediglich die thiophenhaltigen Monomere **M-6** und **M-7** konnten unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht nach *Negishi* synthetisiert werden.



**Abb. 3.12:** schematischer Vergleich der Suzuki- und der Negishi-Route am Beispiel der Darstellung von **M-1**: Suzuki-Route: insgesamt 72 h Reaktionszeit, 2x Säulenchromatographie, 36 % Umsatz von (20); Negishi-Route: 10 h, Säulenchromatographie, 32 % Umsatz von (20)

In Abb. 3.13 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Monomers **M-2** abgebildet. Das Signal der Aldehyd-Protonen liegt bei 10.38 ppm, die beiden Protonen (**H3**) des Benzothiadiazol-Rings treten als Singulett bei 7.89 ppm auf, die Werte für die Phenylen-gebundenen Protonen liegen bei 7.60 ppm (**H1**) bzw. bei 7.30 ppm (**H2**). Das Triplett-Signal der Aryl- $\text{CH}_2$ -Protonen (**H4**) der Seitengruppen in *ortho*-Position zur Formyl-Funktion ist mit 3.06 ppm gegenüber 2.52 ppm der äquivalenten Protonen (**H5**) der anderen Seitenkette leicht ins Tieffeld verschoben. Die Signale der übrigen Alkyl-Protonen erstrecken sich über einen Bereich von 0.81 ppm bis 1.67 ppm.

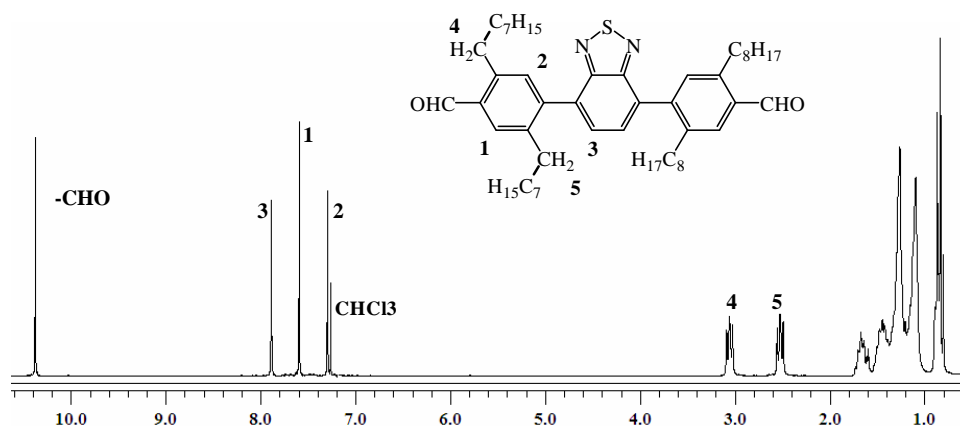


Abb. 3.13:  $^1\text{H}$ -NMR von **M-2** in  $\text{CDCl}_3$  (Angaben in ppm)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Monomers **M-4** (Abb. 3.14) ist das Signal der  $\text{OCH}_2$ -Gruppen (**H4**) in direkter Nachbarschaft zur Carbonylfunktion (4.09 ppm) analog zu **M-2** im Vergleich zu seinem Pendant an der gegenüberliegenden Seite des Phenyl-Rings (**H5**) leicht tieffeldverschoben. Die Signale der anderen Seitenketten-Protonen liegen mit 0.82 ppm – 1.88 ppm, ebenso wie die Signale der Protonen der Arylengruppen (7 – 8 ppm) und der Aldehyd-Protonen (10.3 ppm) in einem zu den Werten in **M-2** vergleichbaren Bereich.

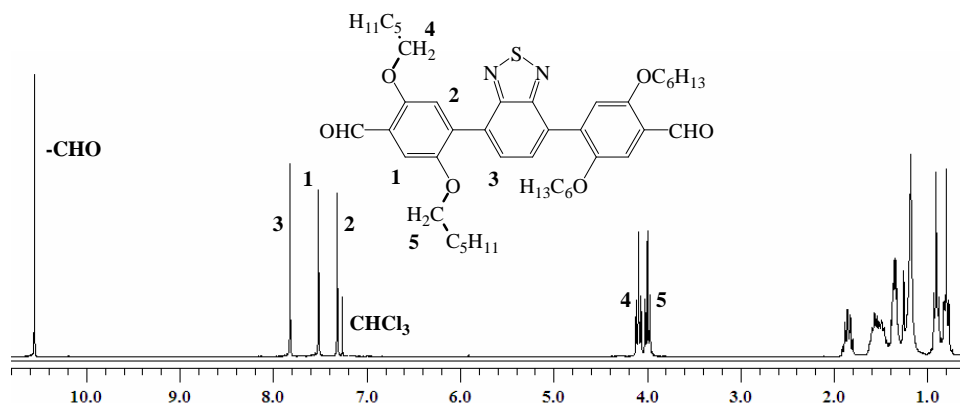


Abb. 3.14:  $^1\text{H}$ -NMR von **M-4** in  $\text{CDCl}_3$  (Angaben in ppm)

Im Spektrum von **M-6** zeigt sich der Aldehyd-Peak bei 10.13 ppm und das Signal der Protonen (**H1**) des Benzothiadiazol-Rings bei 7.73 ppm. Die Werte für die Arylen-CH<sub>2</sub>-Protonen (**H2**) *ortho* zur Formylfunktion sind als Tripletts bei 3.00 ppm zu erkennen, die der anderen Seitengruppe (**H3**) erscheinen hochfeldverschoben bei 2.62 ppm.

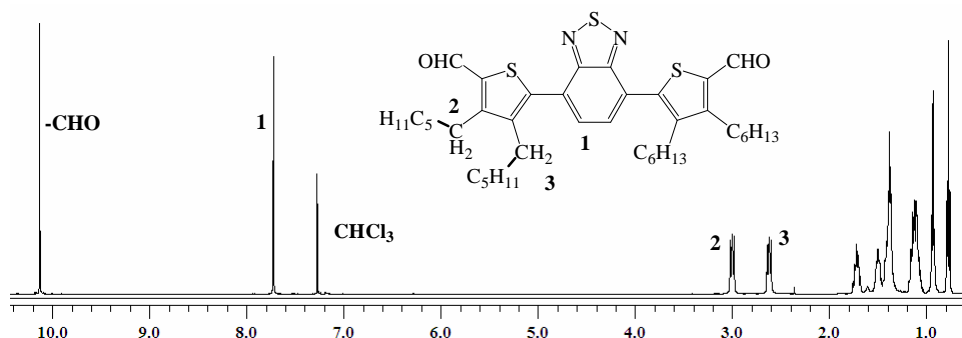


Abb. 3.15: <sup>1</sup>H-NMR von **M-6** in CDCl<sub>3</sub> (Angaben in ppm)

Im Vergleich zu **M-6** zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **M-7** zusätzlich das Signal des Thiophen-Protons bei 8.06 ppm. Das Tripletts bei 3.03 ppm zeigt, dass sich die Arylen-CH<sub>2</sub>-Protonen der Seitenkette in direkter Nachbarschaft zur Aldehydgruppe befinden.

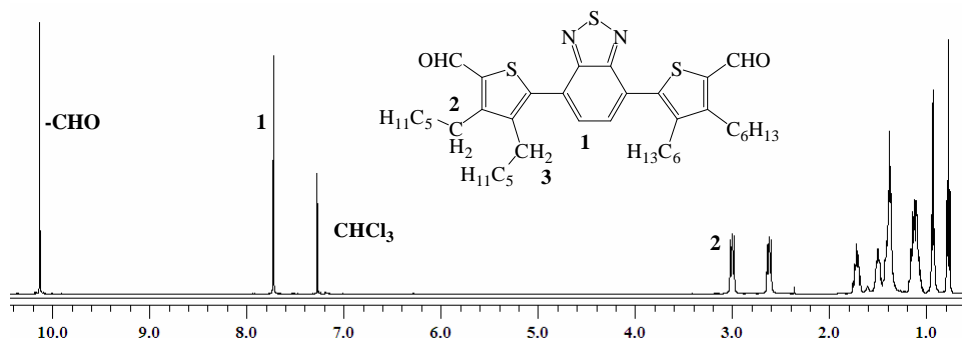
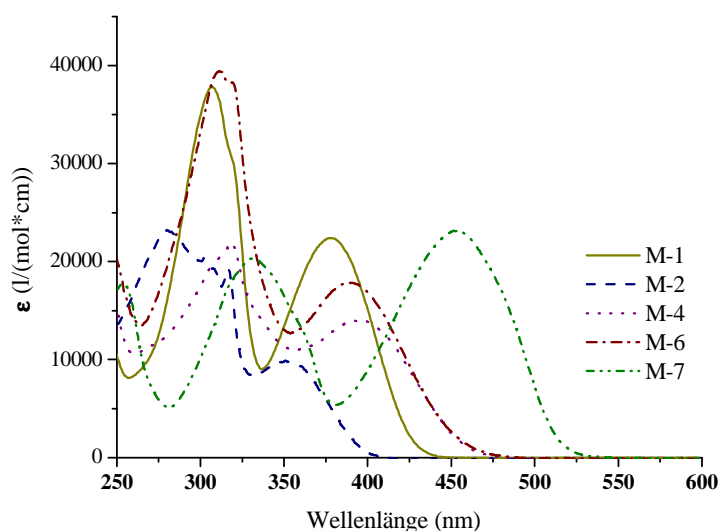


Abb. 3.16: <sup>1</sup>H-NMR von **M-7** in CDCl<sub>3</sub> (Angaben in ppm)

### 3.2.3 Optische Eigenschaften der Dreikern-Monomere

Das UV/VIS-Spektrum des unsubstituierten Monomer-Bausteins **M-1** zeigt ein Absorptionsmaximum bei 379 nm. Bei den Monomeren **M-2** und **M-3** sind an den Arylen-Ringen Alkylseitenketten eingeführt. Aufgrund des höheren räumlichen Anspruchs der Seitengruppen kommt es zu einer gesteigerten Verdrillung der Ringe. Daraus resultiert eine verminderte Überlappung der  $sp^2$ -Orbitale der miteinander verknüpften Kohlenstoffatome des Benzothiadiazol- und des Arylen-Kerns. Aufgrund dieser Störung in der  $\pi$ -Konjugation sind die langwelligen Absorptionsmaxima (**M-2**: 351 nm; **M-3**: 354 nm) gegenüber **M-1** hypsochrom verschoben. Die Aryleneinheiten der Monomere **M-4** und **M-5** sind mit Alkoxy-Seitenketten substituiert. Diese verursachen ebenfalls ein



**Abb. 3.17:** Extinktionskoeffizientenspektren ausgewählter Dreikern-Monomere in Chloroform

Herausdrehen der Arylenringe aus der  $\pi$ -Konjugationsebene (*s. Kapitel 3.4.4*). Infolge der höheren Donizität der Alkoxy-Gruppen gibt es stärkere Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls, die zu einer bathochromen Verschiebung der maximalen Absorptionswellenlänge führen. Das  $\lambda_{\max}$  von **M-4** liegt bei 396 nm und von **M-5** bei 392 nm und ist gegenüber den alkylsubstituierten Analoga um etwa 40 nm bathochrom verschoben. Entgegen den Erwartungen liegt das langwellige Absorptionsmaximum von **M-6** bei 390 nm. Thiophensubstituenten sind als stärkere Elektronendonoren gegenüber Alkoxyphenylen-Einheiten bekannt und sollten daher eine starke bathochrome Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  gegenüber **M-4** bzw. **M-5** verursachen. Bei **M-7** wiederum liegt das Absorptionsmaximum bei 452 nm, es ist somit im Vergleich zu **M-6** um 60 nm bathochrom verschoben. Aufgrund der sehr ähnlichen Struktur sollten sich

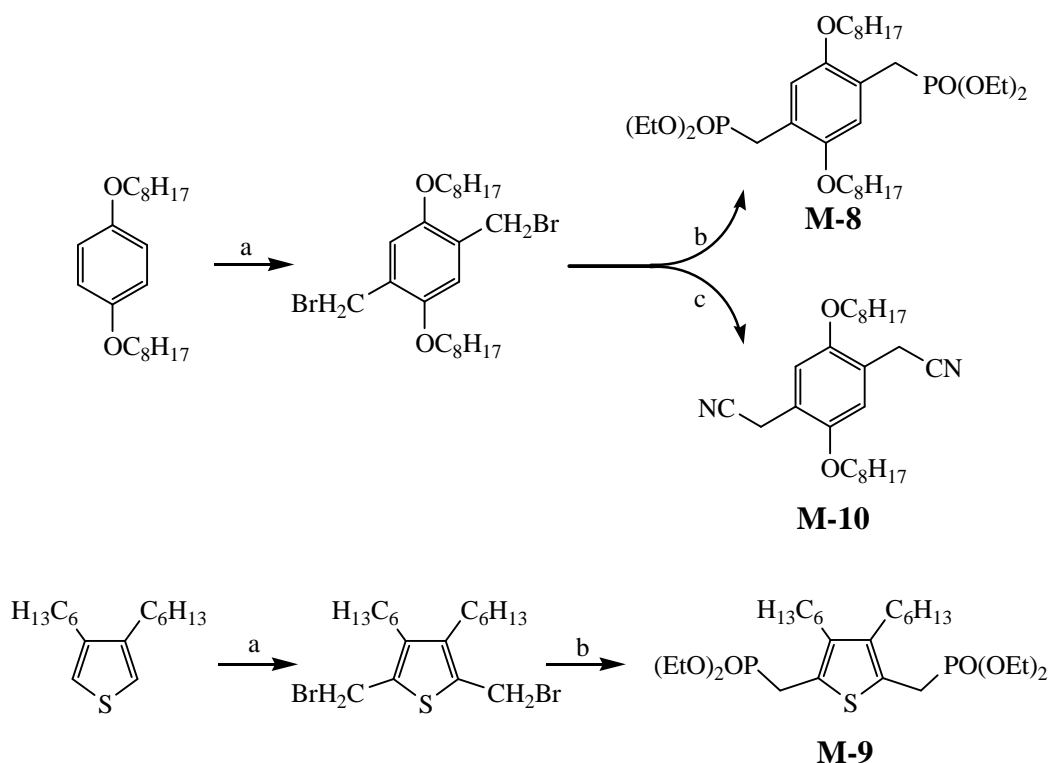
die Donoreigenschaften des 5-Formyl-3-hexylthienyl-Substituenten (bei **M-7**) und des 5-Formyl-3,4-dihexylthienyl-Substituenten (bei **M-6**) kaum unterscheiden. Im Gegensatz zu **M-6** fehlt bei **M-7** am Thiophensubstituenten die Hexylkette *ortho* zum BTD-Kern, was eine Planarisierung der aromatischen Ringe ermöglicht. Daraus resultiert eine bessere  $\pi$ -Konjugation im gesamten Molekül, diese verschiebt das Absorptionsmaximum von **M-7** gegenüber **M-6** erheblich in den langwelligen Bereich. Die Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) für die sterisch nicht gehinderten Monomere **M-1** und **M-7** liegen oberhalb von 20000 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>. Die Monomere, bei denen eine sterische Hinderung durch Seitenketten vorliegt, besitzen Extinktionskoeffizienten kleiner als 15000 l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

|            | $\lambda_{\max}$ | $\epsilon \left( \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right)$ |            | $\lambda_{\max}$ | $\epsilon \left( \frac{l}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right)$ |
|------------|------------------|--|------------|------------------|--|
| <b>M-1</b> | 379 nm           | 22300  | <b>M-5</b> | 392 nm           | 15100  |
| <b>M-2</b> | 351 nm           | 9800   | <b>M-6</b> | 390 nm           | 12100  |
| <b>M-3</b> | 354 nm           | 11000  | <b>M-7</b> | 452 nm           | 23100  |
| <b>M-4</b> | 396 nm           | 14000  |            |                  |  |

**Tabelle 3:** Ergebnisse der UV/VIS-Messungen der Monomerverbindungen in Chloroform:  $\lambda_{\max}$ : Absorptionsmaximum;  $\epsilon$ : Extinktionskoeffizient

### 3.2.4 Synthese der Co-Monomere

Die Synthesen der Co-Monomere 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis(diethylphosphonat) (**M-8**), 3,4-Dihexyl-2,5-bis(methylen-diethylphosphonat)thiophen (**M-9**) und 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril (**M-10**) (Abb. 3.18) erfolgen analog den in der Literatur beschriebenen Verfahren<sup>[120-122]</sup>.



**Abb. 3.18:** Darstellung der Co-Monomere **M-8**, **M-9**, **M-10**: a) Paraformaldehyd, HBr (30% in Eisessig),  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , RT, 24 h; 75 % b) Triethylphosphit,  $160^\circ\text{C}$ , 24 h; 81 % (**M-8**), 72 % (**M-9**); c)  $\text{N}(\text{Et})_4\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 24h; 63 %

Für die Brommethylierung werden die Edukte mit Paraformaldehyd und HBr (30 % in Eisessig) in konzentrierter Essigsäure zur Reaktion gebracht. Die Diphosphonat-Monomere (**M-8**, **M-9**) erhält man über eine anschließende *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion mit Triethylphosphit, wohingegen 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril (**M-10**) durch Rühren von 1,4-Bisbrommethyl-2,5-dioctyloxybenzen mit Tetraethylammoniumcyanid in Methylenchlorid gewonnen wird. Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der Co-Monomere stimmen mit den angegebenen Literaturwerten<sup>[120-122]</sup> überein.

### 3.3 Modellverbindungen

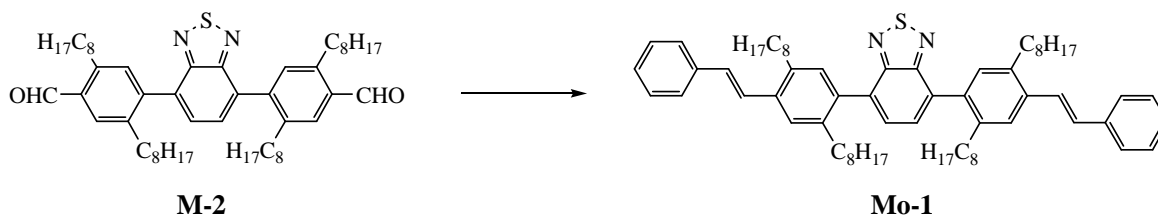
#### 3.3.1 Synthese der Modellverbindungen

Die Struktur niedermolekularer Verbindungen lässt sich prinzipiell einfacher als die eines Polymers aufklären. Daher bietet es sich an, Modellverbindungen, die den Polymeren strukturell ähnlich sind, zu synthetisieren. Die Strukturanalyse (z. B. NMR) der Modelle dient durch Vergleich mit den Polymerspektren als zusätzlicher Strukturbeweis der Polymere.

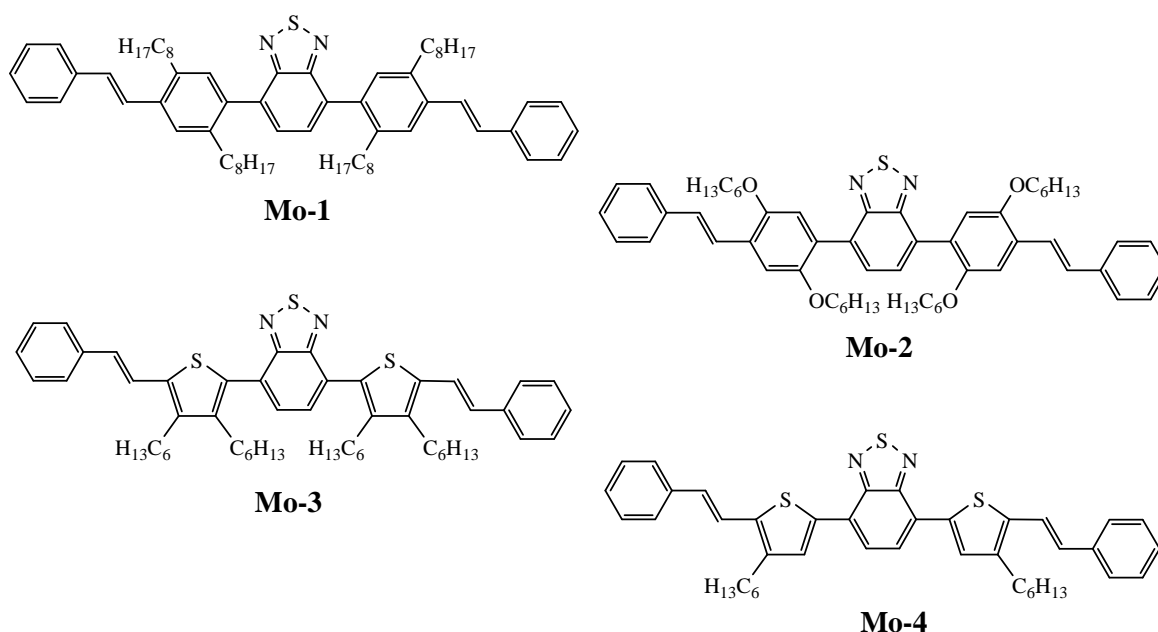
Es wurden vier Modellverbindungen aus den Monomeren **M-2**, **M-4**, **M-6** und **M-7** über *Horner-Wadsworth-Emmons*-Olefinierung dargestellt. Reaktionspartner war in allen Fällen Diethylbenzylphosphonat.

Das Ziel war es, die neu gebildeten Vinyl-Einheiten nachzuweisen und die Veränderungen der optischen Eigenschaften zu untersuchen, die durch die Erweiterung des Chromophors hervorgerufen werden. Weiterhin sollte durch die Modellsynthese herausgefunden werden, ob die Strukturen der zu verwendenden Monomere unter den Reaktionsbedingungen der Polymersynthese (110°C, stark basisch) stabil sind.

Beispielhaft für alle Modelle wird hier die Synthese der Verbindung **Mo-1** geschildert (Abb. 3.19). Monomer **M-2** wird mit 3 eq. Diethyl-benzylphosphonat in Toluol gelöst und zum Rückfluss erhitzt. Man gibt 5 eq. Kalium-*tert*-butylat hinzu und rührt das Gemisch für zwei Stunden in der Siedehitze. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Wasser versetzt. Nach dem Ausschütteln der wässrigen Phase mit Diethylether wäscht man die organische Phase mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Kochsalzlösung, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt das Lösungsmittel ein. Das Produkt erhält man nach einer präparativen Dünnschichtchromatographie in 70%iger Ausbeute als orange-rotes Öl.



**Abb. 3.19:** Synthese von **Mo-1**: Benzylphosphonat, Toluol, KtB, 110°C, 2h



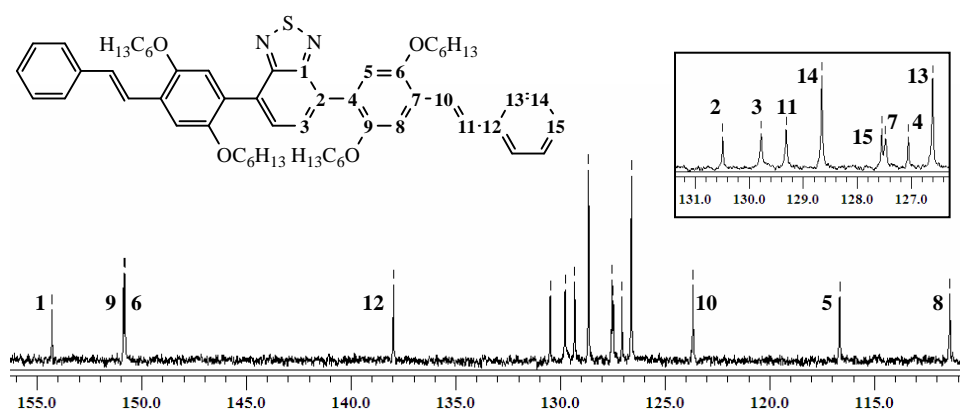
**Abb. 3.20:** Übersicht der Modellverbindungen

Die in Abb. 3.20 gezeigten Modellverbindungen wurden nach der oben beschriebenen Methode synthetisiert. Dabei wurde **Mo-2** in 75%iger Ausbeute als roter Feststoff und **Mo-3** (55 % Ausbeute) als dunkelrotes Öl isoliert, **Mo-4** wurde als blaugrüner Feststoff in 60%iger Ausbeute erhalten.

Mittels NMR-, Massenspektroskopie und Elementaranalyse wurden die abgebildeten Strukturen bestätigt.

Durch Auswertung zweidimensionaler NMR-Spektren wie COSY, NOESY, HMBC und HSQC konnten sowohl die  $^1\text{H}$ - als auch die  $^{13}\text{C}$ -Signale genau zugeordnet werden.

Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von **Mo-2** (Abb. 3.21) liegt das Signal des BTD-Kohlenstoffatoms (**C1**), das Teil des Heterozyklus' ist, bei 154.28 ppm. Die protonengebundenen Kohlenstoffe des Alkoxysubstituierten Phenylrings (**C9**, **C6**) geben Signale bei 150.86 bzw. 150.79 ppm.





Das C-Atom (**C2**) des BTD-Kerns, das an den Phenylring gebunden ist, gibt einen Peak bei 130.47 ppm, der Wasserstoffgebundene Kohlenstoff des BTD-Rings (**C3**) erzeugt ein Signal bei 129.76 ppm. Den Vinyl-Kohlenstoffatomen (**C10**, **C11**) sind die Signale bei 123.64 bzw. 129.30 ppm zuzuordnen.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **Mo-3** (Abb. 3.22) zeigt das Signal des BTD-Protons (**H1**) bei 7.60 ppm. Das Duplett des Vinyl-Protons (**H2**) liegt bei 7.24 ppm und wird in dem hier abgebildeten Spektrum teilweise vom Triplet der *meta*-Protonen (**H5**) des endständigen Phenylrings überlagert. Das zweite Vinyl-Proton (**H3**) spaltet bei 6.88 ppm als Duplett auf, dessen Kopplungskonstante ebenso wie bei dem erstgenannten Duplett 16 Hz beträgt. Dieser Wert ist typisch für *trans*-Olefine und bestätigt die erwartete Konfiguration der Doppelbindung.

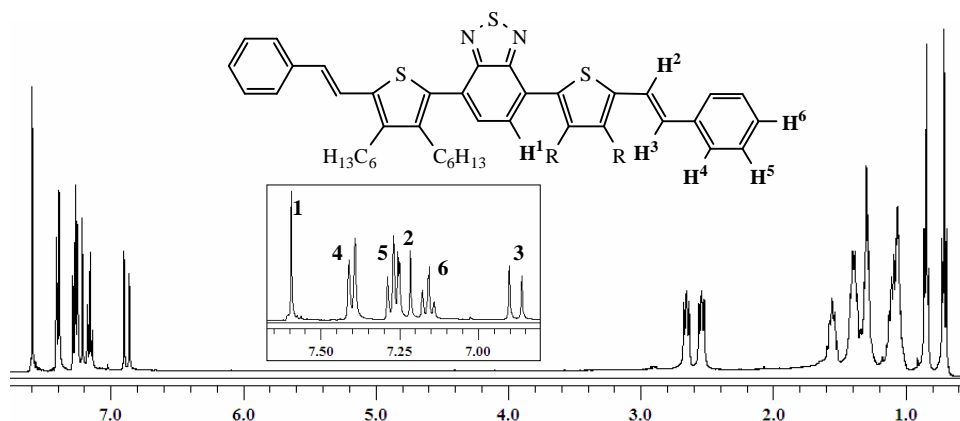


Abb. 3.22:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **Mo-3** (Angaben in ppm)

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum derselben Verbindung (Abb. 3.23) ist das Signal des Kohlenstoffatoms (**C1**) des BTD-Segmentes, das am Stickstoff gebunden ist, bei 154.26 ppm zu erkennen. Der Peak des BTD-Kohlenstoffs (**C1**), der den Thiophenring

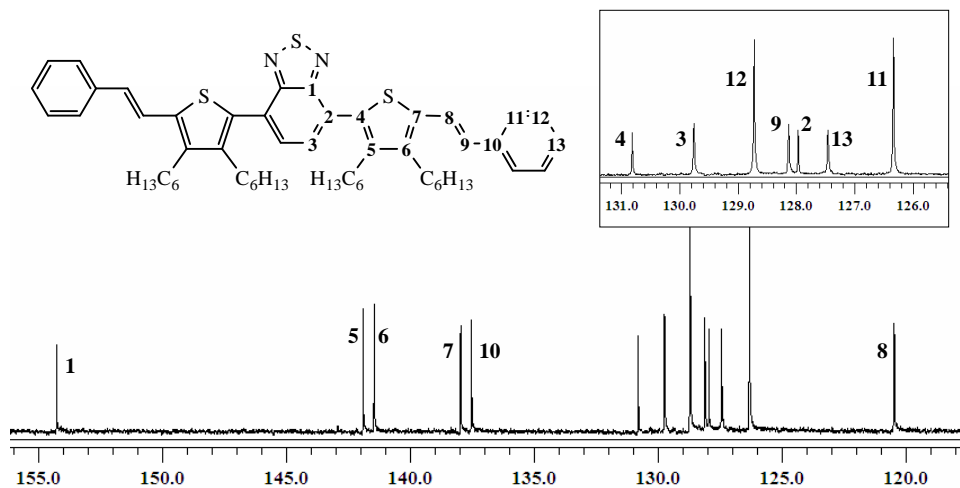


Abb. 3.23: Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **Mo-3** (Angaben in ppm)

bindet, liegt bei 127.96 ppm, das Signal des verbliebenen C-Atoms des BTD-Rings bei 129.75 ppm. Die Vinyl-Kohlenstoffatome erzeugen Signale bei 128.12 ppm und 120.48 ppm.

### 3.3.2 Optische Eigenschaften der Modellverbindungen

Beim Vergleich der UV/VIS-Spektren der Modellverbindungen **Mo-1** – **Mo-4** wird erkennbar, dass alle Modellverbindungen bei längeren Wellenlängen absorbieren als ihre entsprechenden Monomere, was sich durch die Erweiterung des Chromophors über  $\pi$ -Konjugation erklären lässt. Ebenso wird, wie aus den Monomerspektren ersichtlich, das Absorptionsmaximum um so mehr zu größeren Wellenlängen verschoben, je elektronreicher der an den Heterozyklus BTD gebundene Aromat ist. Das langwellige Absorptionsmaximum von **Mo-1** liegt bei 378 nm. Modellverbindung **Mo-2**, die mit Alkoxy-Seitengruppen substituiert ist, zeigt ein  $\lambda_{\max}$  bei 420 nm. Beim thiophenhaltigen **Mo-3** beträgt  $\lambda_{\max}$  464 nm und ist gegenüber **Mo-2** um 44 nm bathochrom verschoben, was durch stärkere push-pull-Effekte in **Mo-3** hervorgerufen wird.

Die langwelligsten Absorptionsbanden der entsprechenden Monomere **M-4** ( $\lambda_{\max} = 396$  nm) und **M-6** ( $\lambda_{\max} = 390$  nm) absorbieren bei etwa gleichen Wellenlängen, obwohl die Thiophenringe in **M-6** eine bathochrome Verschiebung des  $\lambda_{\max}$  gegenüber **M-4** verursachen sollten (s. Kapitel 3.2.3). Die Substituenten an Position 5 des Thiophen-Ringes haben also sowohl in den Monomer- als auch in den Modellverbindungen einen

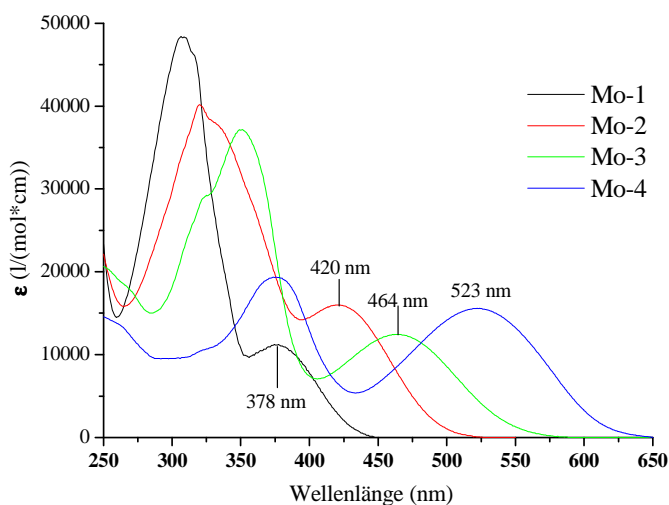


Abb. 3.24: Absorptionsspektren der Modellverbindungen **Mo-1** – **Mo-4** in Chloroform

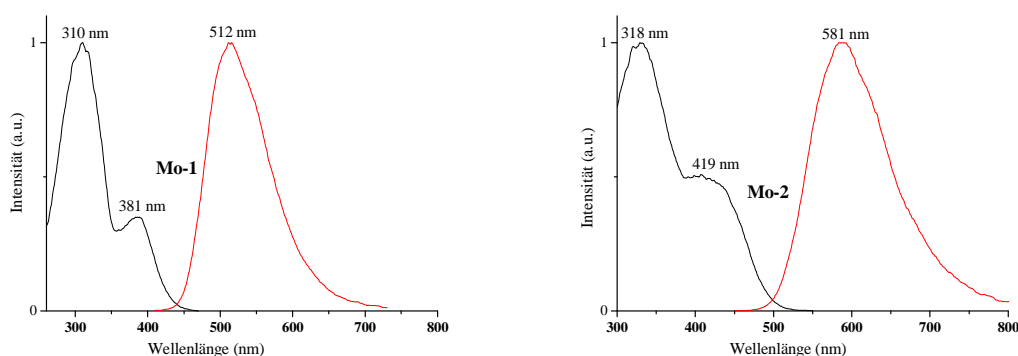
stärkeren elektronischen Einfluss als die Position 4 der Phenylringe, was sich aus der folgenden Beobachtung erschließt. Die Modellverbindungen **Mo-1** und **Mo-2**, die aus den phenylhaltigen Monomeren **M-2** bzw. **M-4** dargestellt wurden, besitzen ein  $\lambda_{\max}$ , das gegenüber ihren entsprechenden Monomeren um den etwa gleichen Betrag (**Mo-1**: 27 nm; **Mo-2**: 24 nm) bathochrom verschoben ist. Bei den Modellverbindungen **Mo-3** und **Mo-4** der thiophenhaltigen Monomere **M-6** und **M-7** hingegen beträgt die Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  im Vergleich zu den Monomerverbindungen 74 nm (**Mo-3**) bzw. 71 nm (**Mo-4**).

Aus der abfallenden langwelligen Absorptionskante kann die optische Anregungsenergie

$E_g^{\text{opt}}$  bestimmt werden. Sie wird nach der Formel  $E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_{0,1\max}}$  berechnet. Dabei ist  $h$  das

Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit, bei der Wellenlänge  $\lambda_{0,1\max}$  ist die Absorption auf 10% des langwelligen Absorptionsmaximums abgefallen. Die Ergebnisse, die aus den UV/VIS-Spektren der Modellverbindungen gewonnen werden können, sind in *Tabelle 4* zusammengefasst.

*Abb. 3.25* zeigt die Fluoreszenzspektren der Modellverbindungen **Mo-1** und **Mo-2** in Chloroform. Das Maximum der Emissionsbande von **Mo-1** liegt bei 512 nm, die Stokesche Verschiebung ist groß und beträgt  $6900 \text{ cm}^{-1}$ . Die Fluoreszenzquantenausbeute liegt bei 29 %. Bei **Mo-2** ist das Emissionsmaximum gegenüber **Mo-1** bathochrom verschoben. Die Stokes-Verschiebung ist mit  $6600 \text{ cm}^{-1}$  unwesentlich geringer als bei **Mo-1**, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt hier 25 %.



**Abb. 3.25:** Anregungs- und Fluoreszenzspektrum der Modellverbindungen **Mo-1**, **Mo-2** in  $\text{CHCl}_3$

Die große Stokes-Verschiebung ist ein typisches Merkmal für BTB-Verbindungen<sup>[123]</sup>. Sie zeigt, dass sich das Chromophor im angeregten Zustand stark vom Chromophor im Grundzustand unterscheidet.

Eine breite unstrukturierte Emissionsbande spricht dafür, dass das Chromophor im angeregten Zustand nicht starr ist, sondern eine hohe Flexibilität im Molekül vorliegt. Die höchste Fluoreszenzquantenausbeute in Chloroform besitzt die Modellverbindungen **Mo-1** mit 29 % und liegt damit im Bereich der Fluoreszenzquantenausbeuten von Modellverbindungen vergleichbarer PAVs<sup>[121]</sup>. Eine Ursache für den Verlust an Fluoreszenzquantenausbeute liegt ebenfalls in der hohen Flexibilität im Molekül, da die durch Bestrahlung aufgenommene Energie strahlungslos wieder abgegeben wird. Auffällig ist die im Vergleich zu den anderen Modellverbindungen deutlich abgeschwächte Fluoreszenzquantenausbeute von 8 % des thiophenhaltigen Modells **Mo-3**. Die Gründe dafür werden im *Kapitel 3.4.4* dargelegt.

Wie aus den UV/VIS-Spektren kann auch aus den Anregungs-/Fluoreszenzspektren die optische Bandgapenergie, die Energiedifferenz zwischen dem Singulett-Grundzustand  $S^0$  und dem ersten angeregten Zustand  $S^1$ , ermittelt werden (*Tabelle 4*). Hierbei wird die Wellenlänge des Schnittpunktes der Absorptions- und Fluoreszenzbande ( $\lambda_{0-0}$ ) bestimmt

und  $E_g(\lambda_{0-0})$  nach der Formel  $E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_{0-0}}$  berechnet.

|             | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon^{(a)}$ | $\lambda_{0,1\max}$<br>[nm] | $E_g^{(b)}$<br>[eV] | $\lambda_{\max, exc}$<br>[nm] | $\lambda_{\max, em}$<br>[nm] | Stokes-<br>Versch.<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\Phi_f$ | $E_g^{(c)}$<br>[eV] |
|-------------|--------------------------|------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------------|---|----------|---------------------|
| <b>Mo-1</b> | 378                      | 44300            | 432                         | <b>2,87</b>         | 381                           | 512                          | 6900                                      | 29 %     | <b>2,82</b>         |
| <b>Mo-2</b> | 420                      | 34000            | 494                         | <b>2,51</b>         | 419                           | 581                          | 6600                                      | 25 %     | <b>2,46</b>         |
| <b>Mo-3</b> | 464                      | 12400            | 550                         | <b>2,25</b>         | 465                           | 636                          | 5800                                      | 8 %      | <b>2,26</b>         |
| <b>Mo-4</b> | 523                      | 15600            | 613                         | <b>2,02</b>         | 517                           | 677                          | 4400                                      | 12 %     | <b>2,09</b>         |

**Tabelle 4:** Daten der UV-VIS- und Fluoreszenzmessungen der Modellverbindungen in Chloroform:

(a): in l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>; (b): aus  $\lambda_{0,1\max}$ ; (c): aus  $\lambda_{0-0}$

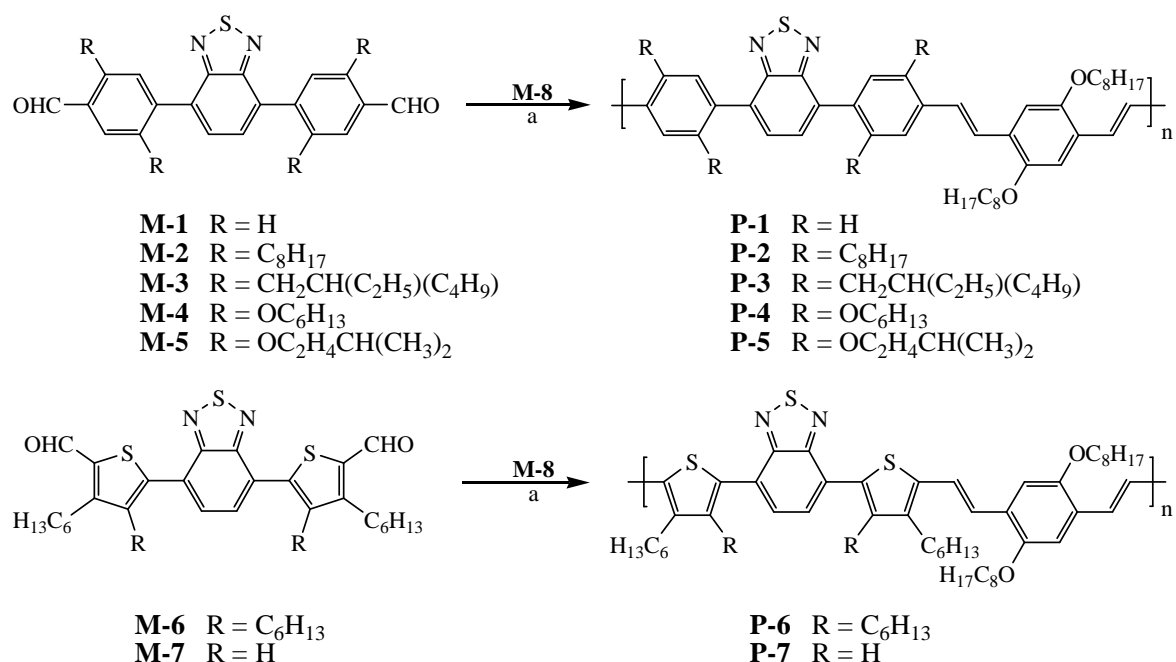
## 3.4 Polymere

### 3.4.1 Synthese der Polymere

Die Synthese der Polyarylenvinylene (PAV) (**P-1** – **P11**) erfolgte über *Horner-Wadsworth-Emmons*-Polykondensation (HWE)<sup>[124]</sup>, die Cyano-PAVs (**P-12** – **P-13**) wurden durch *Knoevenagel*-Polykondensation<sup>[125]</sup> dargestellt.

Für eine Charakterisierung der Polymere und Verarbeitung zu einem Polymerfilm ist eine gute Löslichkeit der Polymere notwendig. In einigen Fällen lagen nach der Synthese unlösliche Polymerfraktionen vor, die für eine vollständige Charakterisierung und Filmbildung nicht zur Verfügung standen. Daher beziehen sich alle im Folgenden genannten Angaben der Reaktionsausbeute auf den löslichen Anteil der Polymere.

Für die *HWE*-Olefinierung werden das Dreikern-Monomer und das Co-Monomer in äquimolaren Mengen unter Argonathmosphäre in einer möglichst geringen Menge Toluol gelöst und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nun gibt man Kalium-*tert*-butylat (KtB) in kleinen Portionen hinzu und rührt das Gemisch für 3 h unter Rückfluss. Anschließend lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen, gibt vorsichtig eine stark verdünnte Salzsäurelösung hinzu und verdünnt die Mischung zur besseren Handhabung mit Toluol. Es wird mit Wasser neutral gewaschen und die organische Phase zur vollständigen Entfernung des Wassers am Wasserabscheider erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und im Vakuum konzentriert. Das Polymer wird schließlich durch Eintropfen der Lösung in kaltes Methanol bzw. Hexan ausgefällt (siehe *Experimenteller Teil*). In einigen Fällen ist es aufgrund geringer Löslichkeit notwendig, das Toluol komplett zu entfernen, den Rückstand in einem besser geeigneten Lösungsmittel zu lösen und dann auszufällen. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, in wenig THF gelöst und zur Abtrennung der niedermolekularen Bestandteile erneut ausgefällt (Diethylether, Methanol oder Hexan).



**Abb. 3.26:** schematische Übersicht der HWE-Polykondensationen: a) Toluol, KtB, Rückfluss, 3 h,

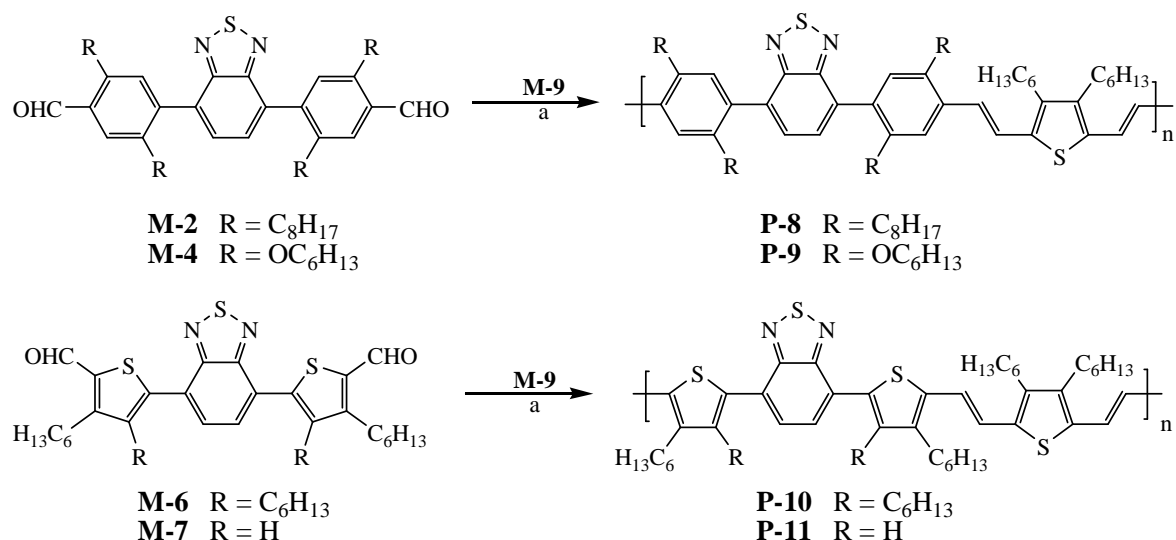
Polymer **P-1** wurde nach einmaligem Ausfällen als orange-roter unlöslicher Feststoff gewonnen. Dieser war nach dem Trocknen im Vakuum in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und demzufolge nicht über die üblichen Analysemethoden (NMR, GPC, UV/VIS, etc.) charakterisierbar. Die Elementaranalyse wies eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf, das zeigt, dass der unlösliche Teil aus dem hochmolekularen Polymer besteht. Nur eine geringe Menge an löslichem Produkt konnte isoliert werden. Die GPC-Analyse des löslichen Anteils ergab nur einen Polymerisationsgrad von 2. In **P-1** haben die Octyloxy-Seitenketten des Co-Monomers keinen ausreichenden Einfluss, um die Löslichkeit des hochmolekularen Polymeranteils zu erhöhen. Daher wurden bei allen folgenden Polymeren zusätzliche Seitengruppen an der Aryleneinheit des Dreikern-Segmentes eingeführt.

Polymer **P-2** besitzt lineare n-Octyl-Ketten, während **P-3** verzweigte 2-Ethylhexyl-Seitengruppen enthält. Die Polymere konnten in einer Ausbeute von 70 % bzw. 72 % als gelbe Pulver erhalten werden. Sie sind sehr gut in Toluol, Chloroform und THF löslich.

Die am Dreikern mit Alkoxy-Seitengruppen substituierten Polymere **P-4** und **P-5** sind ebenso gut in den genannten Lösungsmitteln löslich, besitzen aber einen deutlich geringeren mittleren Polymerisationsgrad als **P-2** und **P-3**. **P-4** mit n-Hexyl-Seitenketten wurde in 75%iger Ausbeute isoliert und die Darstellung von **P-5** mit kürzeren aber verzweigten *iso*-Pentyloxy-Ketten gelang in einer Ausbeute von 67 %.

In Polymer **P-6** bewirken die beiden n-Hexylseitenketten am Thiophen-Ring des Dreikerns eine gute Löslichkeit der Polymerketten. Es wurde als dunkelrotes amorphes Produkt in 68%iger Ausbeute gewonnen. Polymer **P-7** konnte nicht in den erwarteten guten Ausbeuten dargestellt werden. Nach der azeotropen Trocknung wurde ein unlöslicher dunkelblauer Feststoff abfiltriert und mittels Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse stimmen mit den berechneten Werten für **P-7** überein. Die Ausbeute des dunkelblauen löslichen Polymeranteils beträgt 38 %. Der strukturelle Unterschied zum gut löslichen **P-6** besteht darin, dass am **P-7** an jeder Thiopheneinheit des Dreikerns nur eine statt zwei Hexylketten gebunden ist. Das Fehlen dieser Seitengruppe begrenzt die Löslichkeit des Polymers beträchtlich. Die GPC-Untersuchung des löslichen Anteils von **P-7** ergab einen Polymerisationsgrad von 4. Das entspricht einer durchschnittlichen Kettenlänge von 16 linear verbundenen Arylkernen und rechtfertigt die Bezeichnung dieser vergleichsweise niedermolekularen Fraktion als Polymer.

Die Darstellung der PAVs **P-8** – **P-11** wurde nach der oben beschriebenen Methode durchgeführt. Im Vergleich zu den Synthesen der Polymere **P-1** – **P-7** wurde das Comonomer 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis(diethylphosphonat) (**M-8**) durch 3,4-Dihexyl-2,5-bis(methylen-diethylphosphonat)thiophen (**M-9**) ersetzt.



**Abb. 3.27:** schematische Übersicht der HWE-Polykondensationen: a) Toluol, KtB, Rückfluss, 3 h

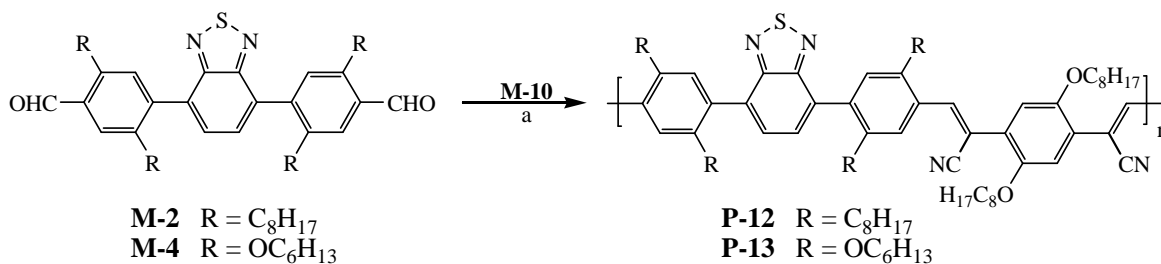
Polymer **P-8** wurde ebenso wie **P-2** als gelbes Pulver erhalten. Doch bei der Darstellung von **P-8** entstand ein hoher Anteil an unlöslichem Produkt. Der lösliche Polymeranteil besitzt einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 13 und wurde in einer Ausbeute von nur 19% isoliert.

Die Umsetzung des hexyloxy-substituierten Dreikern-Monomers ergibt das Polymer **P-9**. Im Vergleich zum alkylsubstituierten Analogon **P-8** besitzt es mit 21 einen deutlich höheren Polymerisationsgrad. Die Ausbeute des dunkelroten Polymers **P-9** betrug 75%.

Bei der Darstellung von **P-10** entstand eine große Menge an niedermolekularen Oligomeren, die nach dem Ausfällen des Produktgemisches im Filtrat gelöst blieben. Der ausgefallene höhermolekulare Anteil besteht aus Polymerketten mit durchschnittlich 19 Wiederholungseinheiten und wurde in einer Ausbeute von 30 % gewonnen.

Beim Polymer **P-11** ist wie bei **P-7** nur eine Hexylkette an die Thiophen-Einheit des Dreikerns gebunden, was die Löslichkeit beeinträchtigt. Erwartungsgemäß wurde auch bei **P-11** ein unlöslicher hochmolekularer Niederschlag abgetrennt. Der verwertbare lösliche Anteil des violetten Polymers **P-11** besitzt analog zu **P-7** einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 4, die Ausbeute lag bei 43 %.

Bei der *Knoevenagel*-Polykondensation werden unter Schutzgasatmosphäre 1 eq. Dialdehyd-Monomer und 1 eq. 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril (**M-10**) in einer 10:1-Mischung aus Toluol und *tert*-Butanol gelöst. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und man gibt portionsweise Kalium-*tert*-butylat hinzu. Man lässt das Gemisch 3 Stunden unter Rückfluss rühren und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen. Der Ansatz wird für die Aufarbeitung mit Toluol verdünnt, mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt und mit Wasser neutral gewaschen.



**Abb. 3.28:** schematische Übersicht der *Knoevenagel*-Polykondensation: a) Toluol; *tert*-Butanol (10:1), *KtB*, Rückfluss, 3 h



Durch Erhitzen am Wasserabscheider wird verbliebenes Waschwasser entfernt, die Lösung heiß filtriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Nach Eintropfen der viskosen Lösung in Hexan fällt das Polymer als gelber Feststoff aus. Dieses Rohpolymer wird in THF aufgenommen und aus Methanol erneut ausgefällt. Die niedermolekularen Bestandteile bleiben in der Lösung zurück.

Die Ausbeute der Synthese des Cyano-PAVs **P-12** betrug 75%. Wie seine beiden Analoga **P-2** und **P-8**, die ebenfalls aus dem Monomer **M-2** dargestellt wurden, liegt es als gelber Feststoff vor. **P-12** weist eine durchschnittliche Kettenlänge von 18 Wiederholungseinheiten auf. Die Polykondensation von **P-13** gelang in einer Ausbeute von 60%, der Polymerisationsgrad beträgt 5.

Die abgetrennten niedermolekularen Anteile der Polymermischungen wurden für weitere Analysen nicht in Betracht gezogen. Die unlöslichen Fraktionen, die bei einigen Polymeren entstanden, wurden mittels Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie untersucht um die Vermutung zu bestätigen, dass es sich um hochmolekulare Polymerketten handelt. Die Polymere **P-2** – **P-13** (bei den Polymeren **P-7**, **P-8** und **P-11** die isolierten löslichen Fraktionen) ließen sich rückstandsfrei in den Standardlösungsmitteln (Toluen, THF, Chloroform, Dichlormethan) lösen. Die postulierten Strukturen wurden durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie bestätigt. Die entsprechenden Daten sind im *Experimentellen Teil* aufgeführt.

Alle hier vorgestellten Polymere sind filmbildend und thermisch bis 300 °C stabil. Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einer Heizrate von 10 K/min an Luft der Masseverlust der Polymere bei 300 °C unter 5 % liegt. Über Differential Scanning Calorimetrie (DSC) konnten für den Bereich von 0-250 °C keine Glaspunkte ( $T_G$ ) bestimmt werden.

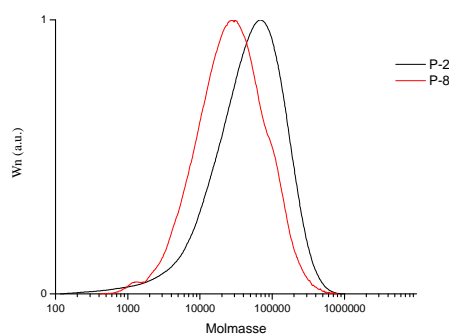
### 3.4.2 Molmassen und Elementaranalysen

Bei den C-H-N-S-Elementaranalysen der Polymere wurde zur besseren Verbrennung noch zusätzlich Sauerstoff zudosiert. Im Idealfall entspricht die elementare Zusammensetzung von Polymeren genau der Zusammensetzung einer Wiederholungseinheit. Alle Polymere zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung von berechneten und bestimmten Werten, eine Gegenüberstellung befindet sich im *Experimentellen Teil*.

Im Gegensatz zu niedermolekularen Verbindungen ist die Molmasse von Polymeren nicht einheitlich, sondern verteilt sich um einen statistischen Mittelwert, der über GPC-Messungen bestimmt werden kann.

Die GPC-Messungen sind in THF mit Polystyren als Standard durchgeführt worden. *Abb. 3.29* veranschaulicht das Resultat der GPC-Messung, beispielhaft sind hier die Messkurven der Polymere **P-2** und **P-8** dargestellt. Die Zahlenmittel der Molmassen ( $M_n$ ) aller dargestellten Polymere liegen im Bereich zwischen 6000-27000 g/mol. Die löslichen, hier gemessenen, Bestandteile der Polymere **P-7** und **P-11** zeigen wie erwartet noch kleinere Molmassen. Die Uneinheitlichkeit ( $D$ ) der Polymere liegt im Bereich zwischen 1,4 - 3,3. Beim Vergleich dieser Werte stellt **P-9**, das ein  $D$  von 4,9 aufweist, eine Ausnahme dar. Dieser hohe Wert konnte auch nach wiederholten Reinigungsschritten nicht verringert werden.

Einen Überblick der GPC-Messungen der Polymere ist in *Tabelle 5* dargestellt.



**Abb. 3.29:** GPC-Kurven der Polymere **P-2** und **P-8**

| Polymer |  | Ausbeute          | $M_n$<br>g/mol | $M_w$<br>g/mol | D   | $P_n$ |
|---------|--|-------------------|----------------|----------------|-----|-------|
| P-2     |  | 70 %              | 25800          | 87200          | 3,3 | 23    |
| P-3     |  | 72 %              | 27500          | 47000          | 1,7 | 24    |
| P-4     |  | 75 %              | 6700           | 10400          | 1,6 | 6     |
| P-5     |  | 67 %              | 9800           | 26800          | 2,7 | 9     |
| P-6     |  | 68 %              | 14700          | 32500          | 2,2 | 14    |
| P-7     |  | 38 % <sup>a</sup> | 3400           | 5700           | 1,7 | 4     |
| P-8     |  | 19 % <sup>a</sup> | 14000          | 45200          | 3,1 | 13    |
| P-9     |  | 75 %              | 21300          | 105700         | 4,9 | 21    |
| P-10    |  | 30 % <sup>b</sup> | 18200          | 40400          | 2,2 | 19    |
| P-11    |  | 43 % <sup>a</sup> | 3100           | 5300           | 1,7 | 4     |
| P-12    |  | 75 %              | 20700          | 40800          | 2,0 | 18    |
| P-13    |  | 60 %              | 5700           | 14100          | 2,4 | 5     |

**Tabelle 5:** Polymerausbeute und GPC-Werte:  $M_n$  : Zahlenmittel der Molmasse;  $M_w$ : Gewichtsmittel der Molmasse; D: Uneinheitlichkeit  $D = \frac{M_w}{M_n}$ ;  $P_n$ : Polymerisationsgrad; a) löslicher Anteil; b) geringe Ausbeute, da sehr hoher Anteil an niedermolekularem Oligomerengemisch

### 3.4.3 NMR-Spektroskopie der Polymere

Die Signalintensität in den NMR-Spektren der Polymere ist deutlich geringer als bei den niedermolekularen Verbindungen. Gleichzeitig nimmt die Linienbreite der Signale zu, Multipletts werden teilweise unscharf abgebildet.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P-4** (Abb. 3.30) zeigt das Proton des BTB-Rings (**H1**) ein Singulett bei 7.86 ppm, die Werte der phenylgebundenen Wasserstoffatome sowie der Vinylprotonen liegen im Bereich zwischen 7.00 und 7.66 ppm. Zwischen 4.06 und 4.17 ppm liegen die Peaks der O-CH<sub>2</sub>-Wasserstoffatome der Seitenketten in einem breiten unstrukturierten Signal, die restlichen Protonen der Seitengruppen geben Signale im Hochfeld (0.88 – 1.97 ppm).

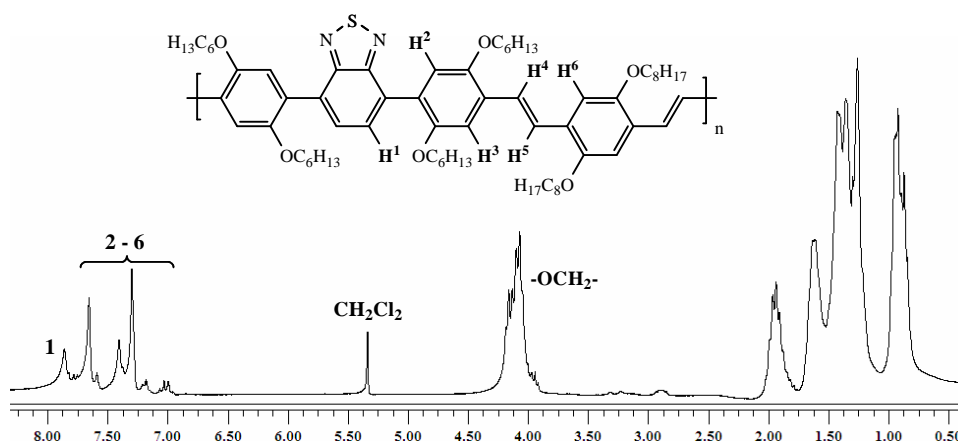


Abb. 3.30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **P-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Angaben in ppm)

In Abb. 3.31 ist ein Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **P-4** abgebildet. Das vollständige Spektrum ist im *Anhang* wiedergegeben. Das hier als **C1** bezeichnete Kohlenstoffatom ist durch seinen Peak bei 154.29 ppm identifizierbar. Die Signale der beiden anderen Kohlenstoffatome des BTB-Rings (**C2**, **C3**) liegen bei 130.49 ppm bzw. 129.66 ppm. In jeder Wiederholungseinheit sind die Alkoxy-Seitengruppen an drei chemisch verschiedene Kohlenstoffatome des Polymer-Rückgrades gebunden (**C6**, **C9**, **C14**), deren Signale bei 150.63 ppm, 150.96 ppm und 151.20 ppm auftreten. Die Peaks der Vinyl-Kohlenstoffatome sind bei 123.35 ppm und 124.01 ppm erkennbar.

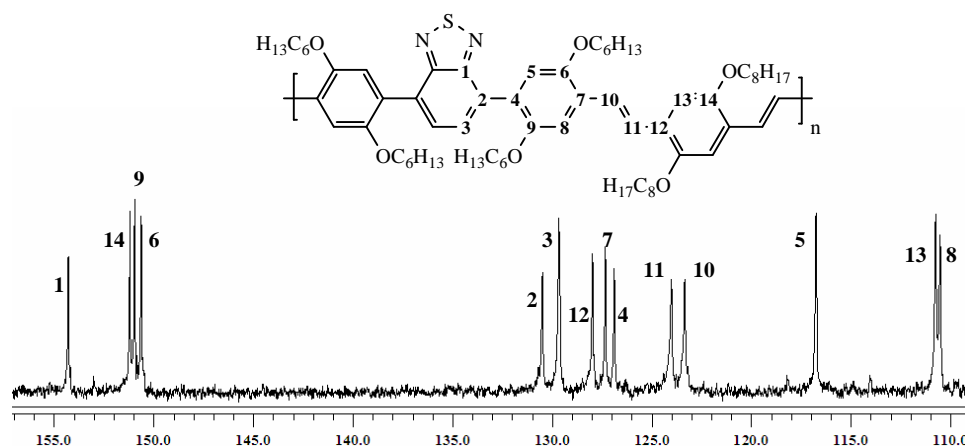


Abb. 3.31: Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **P-4** (Angaben in ppm)

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Polymers **P-6** (Abb. 3.32) liegt der Peak des stickstoffgebundenen Kohlenstoffatoms (**C1**) des BTD-Heterocyclus bei 154.25. Die Signale der beiden anderen C-Atome (**C2**, **C3**) des BTD-Rings in **P-6** sind gegenüber denen in **P-4** leicht verschoben und treten bei 127.99 ppm und 129.74 ppm auf. Die seitenkettenbindenden Kohlenstoffatome der Thiophenringe (**C5**, **C6**) geben Signale bei 141.85 ppm bzw. 141.11 ppm. Die Peaks der Vinyl-Kohlenstoffe (**C8**, **C9**) sind bei 121.45 ppm und 123.75 ppm zu finden und der Peak des alkoxygebundenen Kohlenstoffatoms des Phenylrings (**C12**) ist bei 151.22 ppm erkennbar.

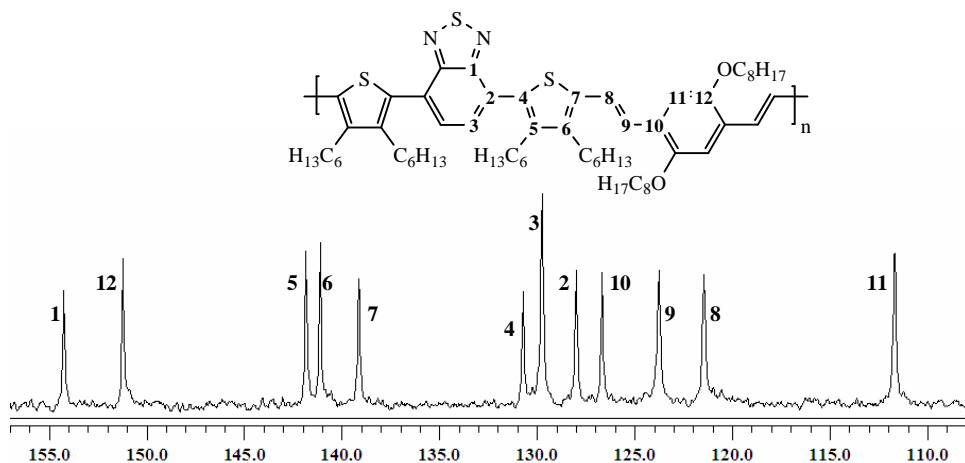


Abb. 3.32: Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **P-6** (Angaben in ppm)

Polymer **P-9** ist wie **P-4** aus dem Monomer **M-4** dargestellt worden. Daher ist im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **P-9** (Abb. 3.33) die Signallage der Kohlenstoffatome (**C1** – **C9**) vergleichbar mit der Lage der entsprechenden Kohlenstoffatome in **P-4**. So liegen die Peaks der BTD-Kohlenstoffatome (**C1**, **C2**, **C3**) bei 154.29 ppm, 130.43 ppm bzw. 129.62 ppm. Die alkoxygebundenen Kohlenstoffatome (**C6**, **C9**) sind nicht chemisch äquivalent

und geben somit zwei Signale, eines bei 150.85 ppm, das andere bei 150.76 ppm. Die Signale der Vinyl-Kohlenstoffatome (**C10**, **C11**) erkennt man bei 123.07 ppm und 122.11 ppm. Die Kohlenstoffatome des Thiophenrings (**C12**, **C13**) lassen sich den Signalen bei 135.99 ppm und 141.98 ppm zuordnen.

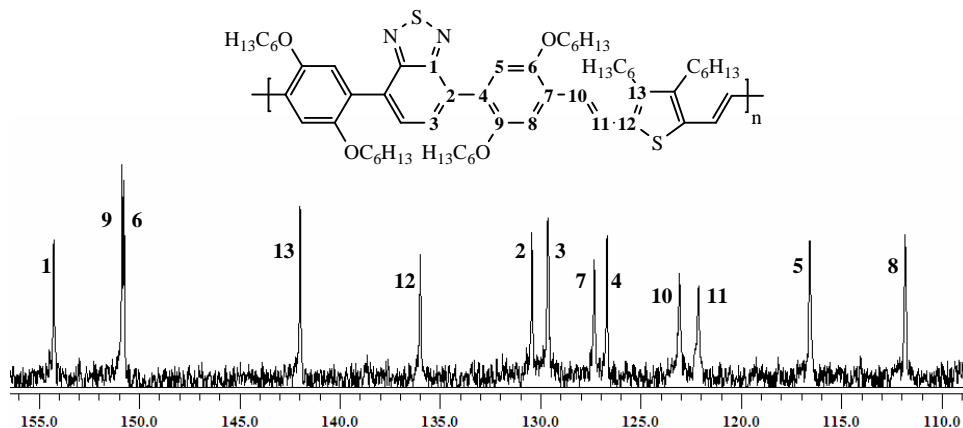


Abb. 3.33: Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **P-9** (Angaben in ppm)

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt **P-10** (Abb. 3.34) teilweise vergleichbare Werte wie **P-6**, da für beide Polymere **M-6** eine Ausgangsverbindung darstellt. Der Peak des Kohlenstoffatoms **C1** liegt bei 154.22 ppm, die Signale der beiden anderen BTB-Kohlenstoffatome (**C2**, **C3**) bei 127.90 ppm bzw. 129.75 ppm. Die hexylgebundenen C-Atome der Thiophenringe (**C5**, **C6**, **C11**) geben Signale bei 141.78 ppm, 141.20 ppm und 142.07 ppm. Die Kohlenstoffatome der Vinylbindung sind als Signale bei 119.45 ppm und 119.96 ppm erkennbar.

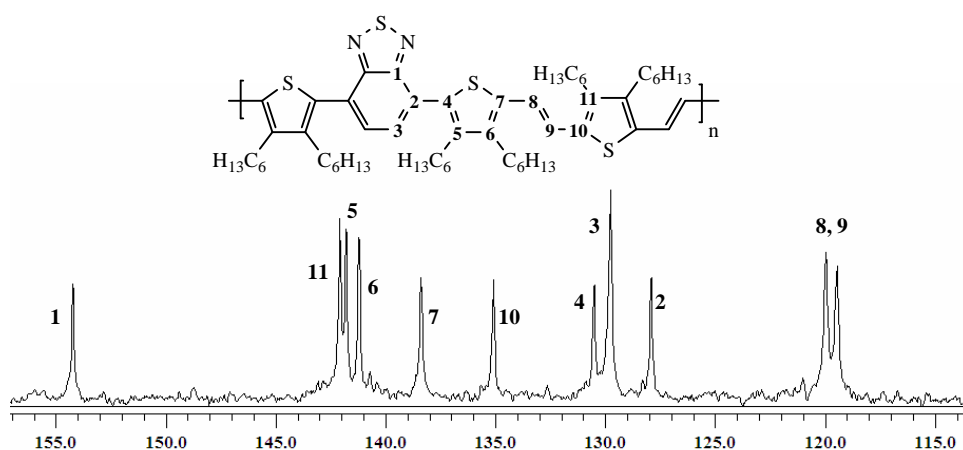


Abb. 3.34: Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **P-10** (Angaben in ppm)

### 3.4.4 UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie der Polymere in Lösung

In Abb. 3.36 sind die UV/VIS-Spektren der Polymere **P-2**, **P-4**, **P-6** und **P-7** zusammengefasst. Bei der Synthese dieser Polymere wurde stets **M-8** als Comonomer eingesetzt. Die Polymere unterscheiden sich lediglich durch die an den BTD-Kern geknüpften Aromaten (Abb. 3.35).

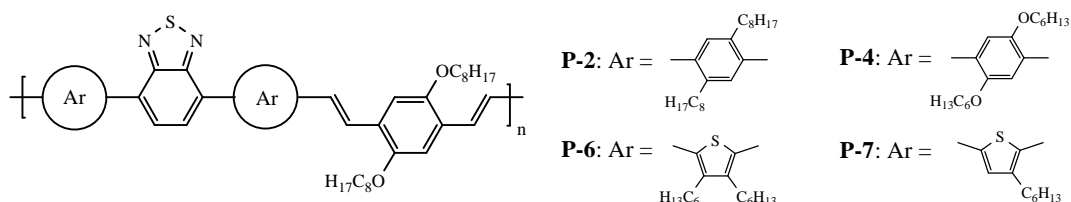


Abb. 3.35: Strukturschema der Polymere **P-2**, **P-4**, **P-6** und **P-7**

Wie eingangs erwähnt, beeinflussen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen das Absorptionsverhalten eines konjugierten Polymers. Vergleicht man die UV/VIS-Spektren der Polymere **P-2**, **P-4** und **P-6** miteinander, ist erkennbar, dass sich das langwellige Absorptionsmaximum bathochrom verschiebt, je elektronreicher der direkt an den Akzeptor BTD gebundene Aromat ist. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der UV/VIS-Messungen der Modellverbindungen.

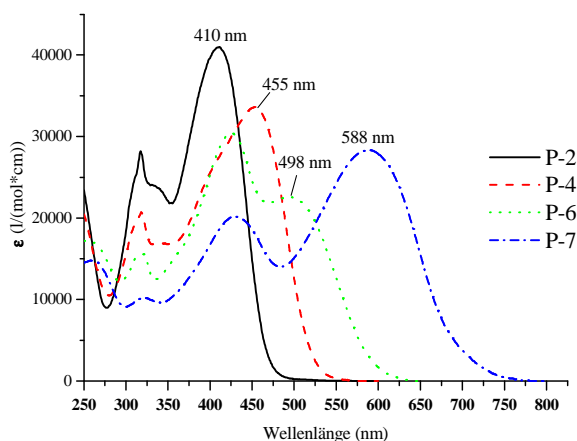
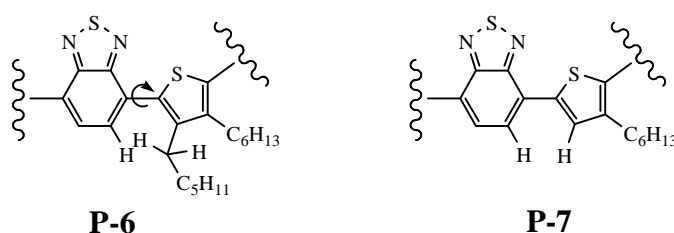


Abb. 3.36: UV/VIS von **P-2**, **P-4**, **P-6** und **P-7** in  $\text{CHCl}_3$

So ist  $\lambda_{\text{max}}$  des Polymers **P-4** gegenüber **P-2** um 45 nm bathochrom verschoben. Die Alkoxy-Seitengruppen in **P-4** erhöhen die Elektronendichte im Phenylring stärker als die Alkylketten im **P-2**, woraus eine verstärkte Donizität des Phenylrings resultiert. Tritt ein elektronenreicher Thiophen-Ring an die Stelle des Phenylrings, ändert sich das gesamte konjugierte Chromophor. Im UV-VIS-Spektrum von **P-6** ist eine zusätzliche Absorptionsbande bei 425 nm erkennbar, das Maximum der langwelligen

Absorptionsbande wird gegenüber **P-4** um weitere 43 nm auf 498 nm verschoben. Überraschend ist der enorme Sprung von  $\lambda_{\text{max}}$  auf 588 nm, wenn wie bei **P-7** statt zwei Seitenketten nur eine Seitenkette an den Thiophenring gebunden ist. Alkylketten besitzen einen, wenn auch nur geringen, elektronenschiebenden Einfluss auf Aromaten. Daher sollte die Donor-Wirkung des Thiophenrings in **P-7** im Vergleich zu **P-6** eher verringert sein und demzufolge das Absorptionsmaximum von **P-7** bei einer kürzeren Wellenlänge liegen als bei **P-6**. Der gegenteilige Effekt ist also nicht über push-pull-Effekte, sondern mit einer verminderten sterischen Hinderung und damit einer höheren Planarität der konjugierten Ringe in **P-7** erklärbar.



**Abb. 3.37:** schematische Darstellung des erhöhten Raumanspruchs von Seitenketten und dem damit verbundenen Herausdrehen des substituierten Rings am Beispiel von **P-6** und **P-7**

Flexible Seitengruppen verbessern die Löslichkeit eines schwer löslichen starren Polymerstranges. Dies lässt sich auch bei den hier beschriebenen Polymeren beobachten. Entsprechend ist nur **P-1** im Gegensatz zu den anderen, mit zusätzlichen Seitenketten ausgestatteten, Polymeren komplett unlöslich.

Flexible Seitenketten, die zur Löslichkeitsverbesserung am aromatischen Ring gegen ein Wasserstoffatom substituiert sind, beanspruchen mehr Raum (*Abb. 3.37*) und führen, wie bereits erwähnt, zu einem verstärkten „Herausdrehen“ des substituierten Rings aus der Konjugationsebene, woraus ein Absinken der Absorptionswellenlänge resultiert.

Polymer **P-2** mit n-Octylseitengruppen zeigt die gleiche Bandenlage wie **P-3**, das mit 2-Ethylhexyl-Seitenketten substituiert ist. Dasselbe Ergebnis lässt sich beim Vergleich der alkoxy-substituierten Polymere **P-4** und **P-5** beobachten. Der Grad der Verzweigung und die Länge der Seitenketten haben also keinen Einfluss auf die Absorptionsspektren der Polymere, lediglich die Donizität der Seitenkette ist von Bedeutung.



Werden die Dreikern-Monomere, die für die oben genannten Polymere verwendet wurden, mit 3,4-Dihexyl-2,5-bis(methylen-diethylphosphonat)thiophen (**M-9**) umgesetzt, erhält man die Polymere **P-8 – P-11**.

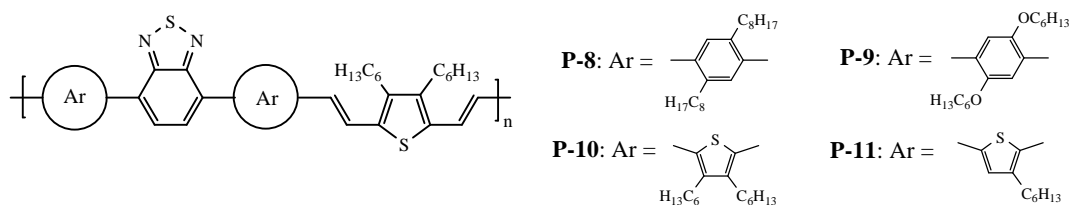


Abb. 3.38: Strukturschema der Polymere **P-8 - P-11**

Beim Vergleich der UV/VIS-Spektren dieser Polymere untereinander, ergeben sich die gleichen Effekte wie bei den oben genannten Polymeren **P-2 – P-7**. Polymer **P-8** mit dem elektronenärmsten Aromaten zeigt mit 428 nm das  $\lambda_{\text{max}}$  mit der kürzesten Wellenlänge,  $\lambda_{\text{max}}$  von **P-9** liegt hingegen bei 482 nm. In **P-10** ist analog zu **P-6** ein elektronenreicher Thiophenring direkt an die BTD-Einheit geknüpft, was eine Verschiebung des Absorptionsmaximums auf 523 nm zur Folge hat. Polymer **P-11** zeigt mit 623 nm das langwelligste Absorptionsmaximum der hier dargestellten Polymere.

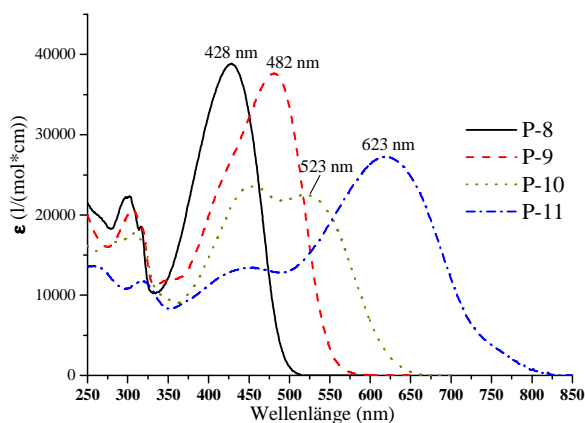


Abb. 3.39: UV/VIS von **P-8, P-9, P-10** und **P-11** in  $\text{CHCl}_3$

Prinzipiell lässt sich aus dem Vergleich der Absorptionsspektren erkennen, dass die Polymere **P-8 – P-11**, die über das Comonomer 3,4-Dihexyl-2,5-bis(methylen-diethylphosphonat)thiophen (**M-9**) dargestellt wurden, langwelliger absorbieren als ihre Analoga **P-2 – P-7**, bei deren Synthese **M-8** als Comonomer verwendet wurde.

Die Polymere **P-12** und **P-13** wurden über *Knoevenagel*-Kondensation dargestellt. Sie sind strukturell mit den Polymeren **P-2** bzw. **P-4** vergleichbar und unterscheiden sich nur durch die zusätzlichen CN-Gruppen in **P-12** und **P-13**, die das Absorptionsverhalten der Polymere maßgeblich beeinflussen.

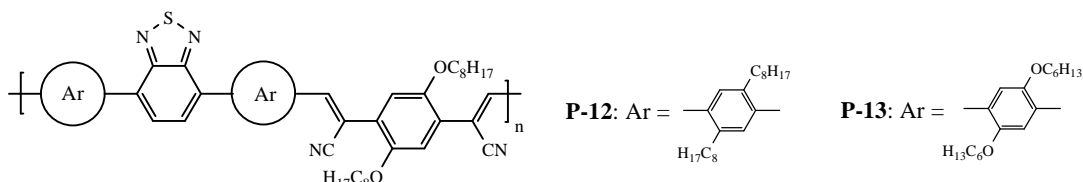


Abb. 3.40: Strukturschema der Polymere **P-12** und **P-13**

Durch ihre elektronenziehende Wirkung verringern die Cyano-Gruppen die Elektronendichte im Polymer. Außerdem beanspruchen sie mehr Raum als die Wasserstoffatome in **P-2** bzw. **P-4** und verursachen so ein Herausdrehen des benachbarten Phenylrings. Erwartungsgemäß ist das Absorptionsmaximum von **P-12** mit 379 nm um 31 nm hypsochrom gegenüber  $\lambda_{\max}$  von **P-2** verschoben. Das langwellige Absorptionsmaximum von **P-13** ( $\lambda_{\max} = 415$  nm) ist ebenfalls deutlich geringer als  $\lambda_{\max}$  von **P-4** mit 455 nm. Aufgrund der zusätzlichen Alkoxy-Seitengruppen ist das Absorptionsmaximum des Polymers **P-13** langwelliger als  $\lambda_{\max}$  von **P-12**.

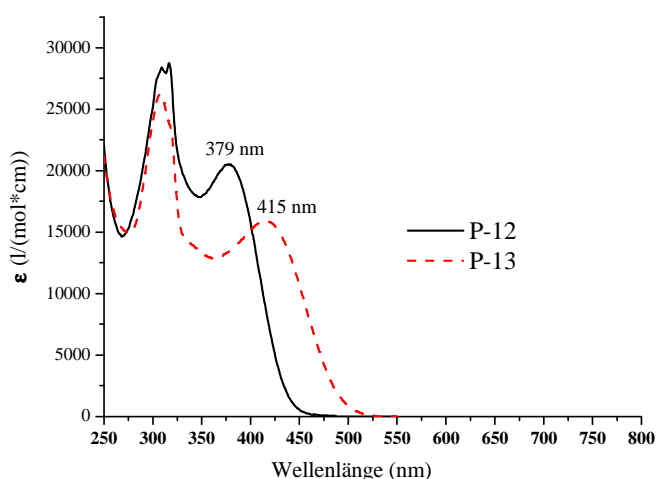


Abb. 3.41: UV/VIS von **P-12** und **P-13** in  $\text{CHCl}_3$

Ebenso wie für die Modellverbindungen (s. Kapitel 3.3.2) kann über die UV/VIS-Spektren die Bandlückenenergie ( $E_g$ ) zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO)

und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) der Polymere bestimmt werden.

Tabelle 6 fasst die Ergebnisse der UV/VIS-Spektren der Polymerlösungen zusammen.

|             | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\epsilon$<br>[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ] | $\lambda_{0,1\max}$<br>[nm] | $E_g(\lambda_{0,1\max})$<br>[eV] |
|-------------|--------------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|
| <b>P-2</b>  | 410                      | 44300  | 466                         | <b>2,66</b>                      |
| <b>P-3</b>  | 414                      | 34000  | 469                         | <b>2,64</b>                      |
| <b>P-4</b>  | 455                      | 35200  | 521                         | <b>2,38</b>                      |
| <b>P-5</b>  | 457                      | 40271  | 523                         | <b>2,37</b>                      |
| <b>P-6</b>  | 498                      | 25600  | 594                         | <b>2,09</b>                      |
| <b>P-7</b>  | 588                      | 28300  | 709                         | <b>1,75</b>                      |
| <b>P-8</b>  | 428                      | 38800  | 489                         | <b>2,54</b>                      |
| <b>P-9</b>  | 482                      | 39200  | 548                         | <b>2,26</b>                      |
| <b>P-10</b> | 523                      | 25500  | 625                         | <b>1,98</b>                      |
| <b>P-11</b> | 623                      | 29500  | 781                         | <b>1,59</b>                      |
| <b>P-12</b> | 379                      | 20500  | 436                         | <b>2,84</b>                      |
| <b>P-13</b> | 415                      | 15900  | 491                         | <b>2,53</b>                      |

**Tabelle 6:** UV/VIS-Absorptionswerte der Polymere in Chloroform:  $\lambda_{\max}$ : Wellenlänge des Maximums der Absorptionskurve;  $\epsilon$ : Extinktionskoeffizient;  $E_g(\lambda_{0,1\max})$ : Bandgapenergie (berechnet aus  $E = h \cdot c / \lambda_{0,1\max}$ )

Im Allgemeinen werden die Wechselwirkungen zwischen gelösten Polymerketten und Lösungsmittel verringert, wenn man zu der Polymerlösung ein Lösungsmittel, das die Polymere nicht lösen kann (wie beispielsweise Methanol), gibt. Dies kann zu einer Planarisierung des konjugierten Polymerrückgrates infolge einer Anordnung bzw. Aggregation von Polymerblöcken führen. Dies ist im Absorptionsspektrum durch eine zusätzliche bathochrom verschobene Bande oder Schulter erkennbar <sup>[126-128]</sup>. Eine Planarisierung der Polymerkette führt zu einer verlängerten effektiven  $\pi$ -Konjugation und damit zu einer längerwelligen Absorption. Des Weiteren führt die Annäherung der Polymerketten zu  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Ketten und somit ebenfalls zu einer Absorption im langwelligen Bereich des sichtbaren Lichts. Wechselwirkungen dieser Art wurden sowohl für Polymere des PAE-Typs<sup>[129]</sup>, als auch für PPV<sup>[130]</sup> und PPV-PAE-Hybridpolymere<sup>[131]</sup> untersucht.

Exemplarisch werden hier die UV/VIS-Spektren der Polymere **P-6**, **P-9** und **P-11** in verschiedenen Chloroform-Methanol-Mischungen aufgeführt. Bei allen Messungen lag trotz steigender Methanolkonzentration eine homogene Lösung vor.

Die Polymere **P-6** und **P-9** zeigen nur geringe Veränderungen im Absorptionsverhalten bei steigender Methanolzugabe (Abb. 3.42). Erst bei einem hohen Anteil an Methanol im Lösungsmittelgemisch sind Abweichungen von der ursprünglichen Absorption erkennbar. Die Veränderungen sind allerdings so gering, dass sie auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen sind. Die Seitenketten der aromatischen Ringe, die an den BTB-Ring gebunden sind, stören aufgrund der sterischen Hinderung die Ausbildung planarer Polymersegmente und verhindern somit auch die Aggregation mehrerer Polymerketten.

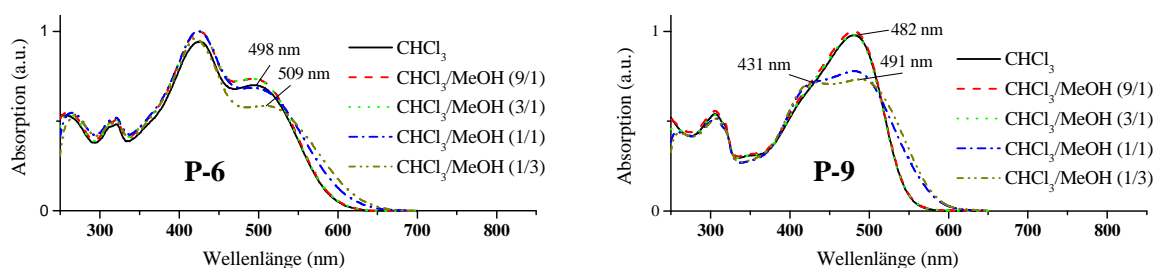


Abb. 3.42: UV/VIS-Spektren von **P-6** und **P-9** in Chloroform/Methanol-Mischungen

Bei **P-9** wird ab einem Methanolgehalt von 50 % im Lösungsmittelgemisch ein weiteres Maximum bei 431 nm sichtbar, das bei einem 75 %igen Methanolgehalt noch deutlicher hervortritt.

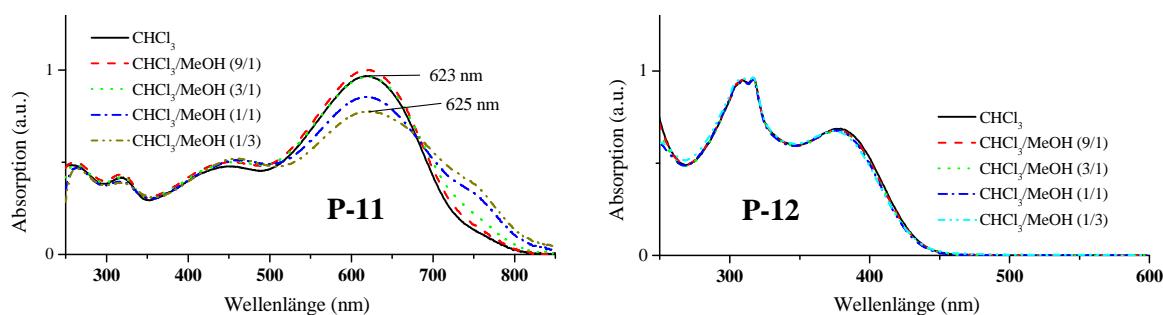


Abb. 3.43: UV/VIS-Spektren von **P-11** in Chloroform/ Methanol-Mischungen

Auch die Lage des Absorptionsmaximums von **P-11**, in dem die sterischen Hinderungen durch Seitenketten weniger ausgeprägt sind, wird durch einen erhöhten Anteil von Methanol kaum verändert. Jedoch bildet sich eine stark bathochrom verschobene Schulter heraus, deren Intensität mit steigendem Methanolanteil in der Lösung ansteigt (Abb. 3.43). Die Cyano-PAV **P-12** und **P-13** zeigen keine Veränderung im Absorptionsverhalten durch Zugabe von Methanol.

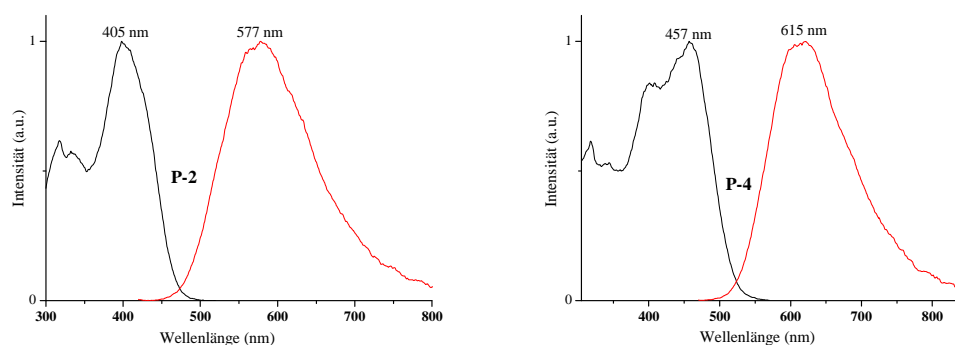
### Fluoreszenzspektroskopie

Konjugierte Polymere besitzen die Eigenschaft, aus angeregten Elektronenzuständen Licht zu emittieren. Die Polymere **P-2** – **P-13** wurden bezüglich ihrer Fluoreszenzeigenschaften in stark verdünnten Chloroformlösungen (ca.  $10^{-6}$  mol/l) untersucht. Zur quantitativen Bestimmung der Fluoreszenz wurde die Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zu einer Lösung von Chininsulfat in 0,1 N Schwefelsäure als Vergleichsstandard ( $\Phi_f = 55$  %) ermittelt. Die Fluoreszenzquantenausbeute gibt das Verhältnis von emittierten und absorbierten Lichtquanten an.

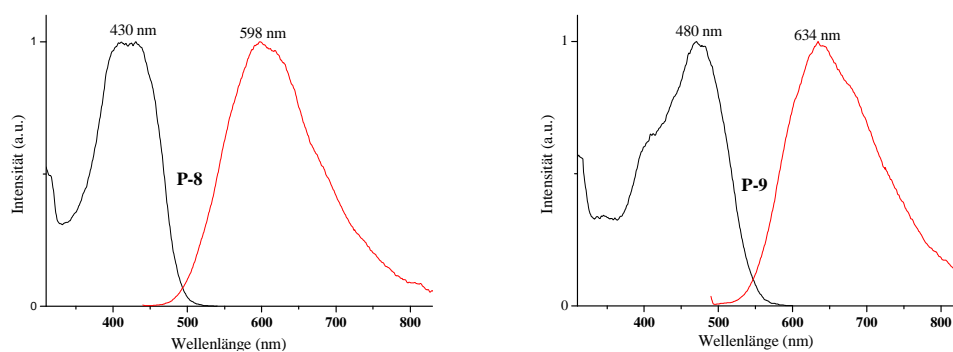
Die Polymere **P-2** – **P-13** weisen eine große Stokes-Verschiebung auf, was sich mit den Ergebnissen der Fluoreszenzspektroskopie der Modellverbindungen deckt (Kapitel 3.3.2). Die bei allen Polymeren festgestellte breite und unstrukturierte Emissionsbande, weist auf Sekundärprozesse im angeregten Zustand hin. Mehrere vibronische Zustände tragen zur Emission bei. Vom ersten angeregten Zustand  $S_1$  kann das Molekül durch Aussenden eines Fluoreszenzphotons in einen vibronisch angeregten Zustand des elektronischen Grundzustandes  $S_0$  übergehen. Unter strahlungsloser Abgabe der Schwingungsenergie gelangt das Molekül anschließend wieder in den Grundzustand (*internal conversion*)<sup>[132]</sup>. Die strahlungslose Energieabgabe kann durch Rotation oder Schwingungen aber auch durch Zusammenstoß der Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen geschehen. Ein weiteres Indiz für Sekundärprozesse im angeregten Zustand der Polymere ist die Fluoreszenzquantenausbeute  $\Phi_f$  (Tabelle 7). Aus dem angeregten Zustand  $S_1$  kann das Molekül auch strahlungslos in ein isoenergetisches vibronisches Niveau des elektronischen Grundzustandes übergehen und dann in den Grundzustand zurückkehren. Weiterhin wird deutlich, dass die Quantenausbeute weiter absinkt, je höher der Thiophenanteil im Polymer ist. So ist für **P-2** eine Quantenausbeute von 18 % zu beobachten, bei seinem Analogon **P-8**, das über dasselbe Dreikern-Monomer **M-2**, aber das Thiophen-Comonomer **M-9** dargestellt wurde, ist sie auf 13 % abgesunken. Die Stokes-Verschiebung wird durch den Austausch des Comonomers kaum verändert, sie beträgt für **P-2**  $7000\text{ cm}^{-1}$  und für **P-8**  $6600\text{ cm}^{-1}$ . Die Fluoreszenzspektren der Polymere **P-6** und **P-10**, mit an den BTD-Kern geknüpften Thiophen-Einheiten, sind nicht auswertbar, sie zeigen eine Fluoreszenzquantenausbeute von  $\sim 0$  %. Das Gleiche gilt sowohl für **P-7** als auch für **P-11**. Eine weitere Erklärung für die niedrigen Quantenausbeuten in thiophenreichen Verbindungen bietet der als *intersystem crossing* bezeichnete Übergang des Moleküls vom

Singulett- in den Triplettzustand. Dieser wird durch stärkere Spin-Bahn-Kopplungen hervorgerufen, die durch den Schweratomeffekt des Schwefels verursacht werden<sup>[133-134]</sup>. Weiterhin wurde beschrieben, dass die angeregten Zustände von Oligothiophenen einen deutlichen charge-transfer-Charakter aufweisen, wodurch Spin-Bahn-Kopplungen und somit *intersystem crossing* erhöht werden<sup>[135]</sup>.

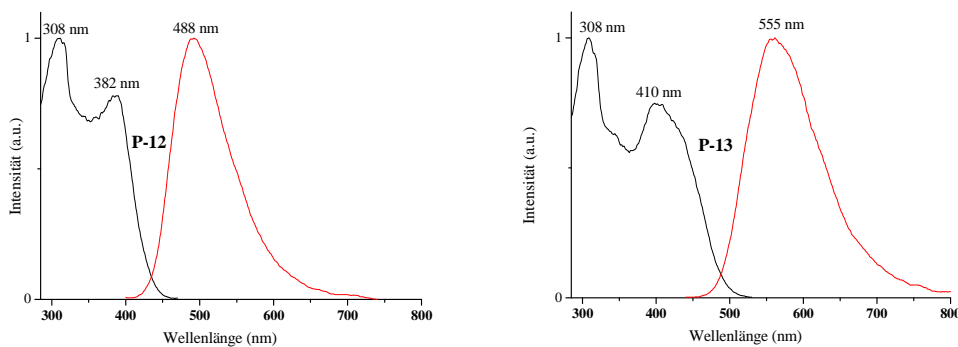
Abb. 3.44 zeigt die Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren der Polymere **P-2**, **P-4**, **P-8**, **P-9**, **P-12** und **P-13**.



**Abb. 3.44 a:** Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum der Polymere **P-2** und **P-4** in Chloroform



**Abb. 3.44 b:** Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum der Polymere **P-8** und **P-9** in Chloroform



**Abb. 3.44 c:** Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektren der Polymere **P-12** und **P-13** in Chloroform

Die Cyano-PAVs **P-12** und **P-13** zeigen wie erwartet geringere Absorptionsmaxima als ihre Analoga (**P-2** bzw **P-4**) ohne CN-Seitengruppen. Doch auch hier ist die Emissionsbande in die Breite gezogen und unstrukturiert.

|             | $\lambda_{\max, \text{exc}}$<br>[nm] | $\lambda_{\max, \text{em}}$<br>[nm] | Stokes-<br>Verschiebung<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\lambda_{0-0}$ -Übergang<br>[nm] | $\Phi_f$ | $E_g(\lambda_{0-0})$<br>[eV] |
|-------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|----------|------------------------------|
| <b>P-2</b>  | 405                                  | 577                                 | 7000   | 474                               | 18 %     | <b>2,62</b>                  |
| <b>P-3</b>  | 410                                  | 571                                 | 6700   | 474                               | 19 %     | <b>2,62</b>                  |
| <b>P-4</b>  | 457                                  | 615                                 | 5700   | 523                               | 19 %     | <b>2,37</b>                  |
| <b>P-5</b>  | 459                                  | 618                                 | 5700   | 525                               | 20 %     | <b>2,36</b>                  |
| <b>P-8</b>  | 430                                  | 598                                 | 6600   | 494                               | 14 %     | <b>2,51</b>                  |
| <b>P-9</b>  | 480                                  | 634                                 | 5000   | 545                               | 12 %     | <b>2,27</b>                  |
| <b>P-12</b> | 382                                  | 488                                 | 5900   | 434                               | 13 %     | <b>2,86</b>                  |
| <b>P-13</b> | 410                                  | 555                                 | 6100   | 488                               | 15 %     | <b>2,54</b>                  |

**Tabelle 7:** Werte der Fluoreszenzspektren der Polymere in Chloroform:  $\lambda_{\max, \text{exc}}$ : Wellenlänge des Maximums der Fluoreszenzanregungsspektrums (eingestrahlt Wellenlänge:  $\lambda_{\max, \text{em}}$ );  $\lambda_{\max, \text{em}}$ : Wellenlänge des Maximums der Emissionsbande;  $\Phi_f$ : Fluoreszenzquantenausbeute;  $E_g(\lambda_{0-0})$ : Bandgapenergie (berechnet aus  $E = h \cdot c / \lambda_{0-0}$ )

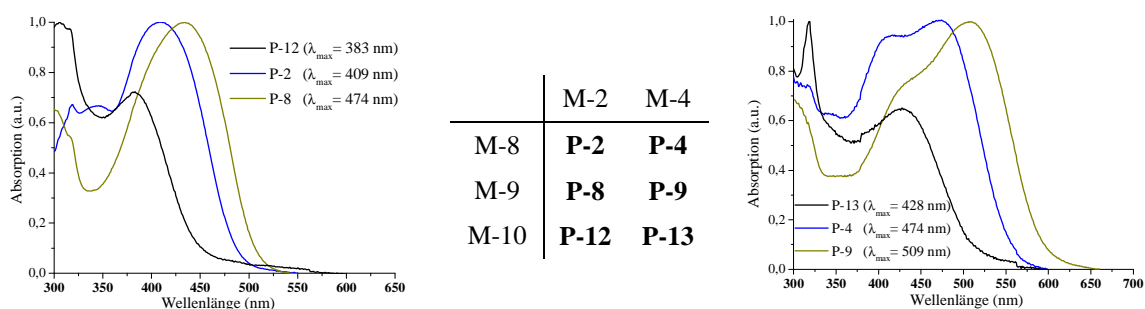
### 3.4.5 UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie der Polymere im Film

Die optischen Eigenschaften der Polymere wurden im Film mittels UV/VIS- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Die Polymerfilme wurden über spin-coating einer Lösung des Polymers in Chlorbenzen (10 mg/ml) und anschließendes 60minütiges Tempern bei 80 °C präpariert.

Ebenso wie bei den UV/VIS-Untersuchungen der Polymerlösungen ist beim Vergleich der UV/VIS-Spektren der Polymerfilme mit steigender Donizität der elektronenschiebenden Strukturglieder eine zunehmende bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zu beobachten. So besitzt das alkylsubstituierte **P-2** ein Absorptionsmaximum bei 409 nm, bei dem mit Alkoxyseitengruppen versehenen Polymer **P-4** liegt das Maximum der langwelligeren Absorptionsbande bei 474 nm. Ein weiterer Anstieg von  $\lambda_{\max}$  auf 532 nm erfolgt bei **P-6**, bei **P-7** liegt das Absorptionsmaximum bei 582 nm.

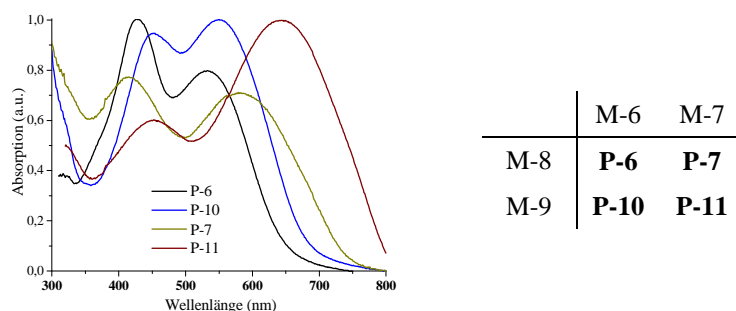
Für die Polymere **P-8 – P-11** sowie für die Cyano-PAV **P-12 - P-13** ist die zunehmende bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  mit der gleichen Tendenz erkennbar (*Tabelle 8, S.64*). **P-12** zeigt mit einem  $\lambda_{\max}$  von 383 nm das kurzwelligste Absorptionsmaximum der hier dargestellten Polymere.

Es lässt sich wie erwartet feststellen, dass die Polymere, die aus demselben Dreikern-Monomer aber mit unterschiedlichen Comonomeren polymerisiert wurden, ein längerwelliges Absorptionsmaximum zeigen, je größer die Donizität des eingesetzten Comonomers ist (*Abb. 3.45*).



**Abb. 3.45:** graphischer Vergleich der UV/VIS-Spektren von Filmen ausgewählter Polymere, die aus gleichem Dreikern-Monomer (**M-2** für **P-2, P-8, P-12** und **M-4** für **P-4, P-9, P-13**) aber verschiedenen Comonomeren dargestellt wurden

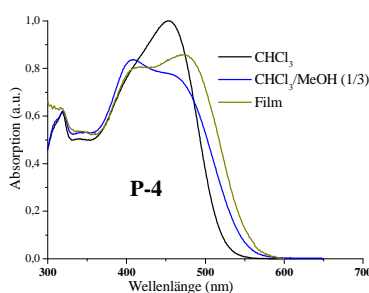




**Abb. 3.46:** UV/VIS-Spektren der Polymerfilme von **P-6**, **P-7**, **P-8**, **P-11**

Gegenüber den Polymerlösungen sind die Absorptionsmaxima der Polymerfilme bathochrom verschoben, was im Allgemeinen auf eine stärkere Planarisierung des Polymerrückgrates im Film sowie auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten durch Aggregatbildung zurückgeführt wird<sup>[136]</sup>. Bei den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Polymeren ist aufgrund sterischer Hinderungen der Seitenketten eine Planarisierung der Polymerketten nur schlecht möglich. Die dadurch vorliegende Verdrillung in den Ketten schränkt außerdem die Annäherung der Polymerketten zueinander ein, so dass nur geringe  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Ketten erfolgen. Dies lässt sich aus den UV/VIS-Spektren der Polymerfilme erkennen, die Absorptionsmaxima sind im Vergleich zu den Messungen in Lösung nur gering bathochrom verschoben (5 – 27 nm).

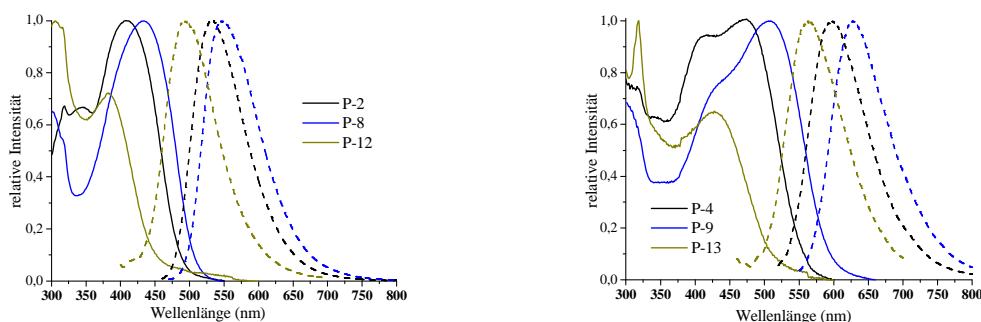
Ein Vergleich der Absorptionskurve der Polymerlösung mit den Absorptionskurven des Polymers in einem Lösungsmittelgemisch und des Polymerfilms ist in *Abb. 3.47* am Beispiel von **P-4** abgebildet. Das Absorptionsspektrum des Polymers in Lösung zeigt ein Absorptionsmaximum bei 455 nm. Bei Zugabe von Methanol, in dem die Verbindung unlöslich ist, und somit die Aggregation einzelner Polymerketten fördert, verschiebt sich das Absorptionsmaximum bathochrom auf 459 nm und ein weiteres Maximum tritt bei 407 nm auf.



**Abb. 3.47:** Gegenüberstellung der UV/VIS-Spektren von **P-4** in Lösung ( $\text{CHCl}_3$ ), Lösungsmittelgemisch ( $\text{CHCl}_3$ : $\text{MeOH}$  1:3) und im Film

Diese beiden Maxima sind ebenfalls im UV/VIS-Spektrum des Polymerfilms bei 415 nm bzw. 474 nm erkennbar. Die Strukturen der Absorptionskurven bei hoher Methanolkonzentration und im Film unterscheiden sich deutlich von der Struktur der Absorptionskurve der Polymerlösung und sprechen für eine, wenn auch nur geringe, vorhandene Aggregation.

Entgegen den Erwartungen sind die Emissionsbanden der Fluoreszenzspektren ( $\lambda_{\text{max, em}}$ ) aus den Polymerfilmen für die hier aufgeführten Polymere gegenüber den Fluoreszenzspektren der Polymerlösungen hypsochrom verschoben (vgl. *Tabelle 7*, S. 59 und *Tabelle 8*, S. 63). Besonders deutlich ist die hypsochrome Verschiebung für die Polymere mit alkylsubstituierten Dreikern-Segmenten **P-2** (45 nm), **P-3** (51 nm) und **P-8** (51 nm). Gleichzeitig ist ein starker Anstieg der Fluoreszenzquantenausbeute ( $\Phi_f$ ) im Vergleich zu den Polymerlösungen zu beobachten. **P-2** emittiert grünes Licht bei einer Wellenlänge von 532 nm mit  $\Phi_f = 44$  % ( $\Phi_{f(\text{CHCl}_3)} = 18$  %). Für **P-3** beträgt das Fluoreszenzmaximum 520 nm, die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt 48 % ( $\Phi_{f(\text{CHCl}_3)} = 19$  %). Bei **P-8** ( $\lambda_{\text{max, em}} = 547$  nm) wird die Quantenausbeute durch den bereits erwähnten Schweratomeffekt des Schwefels gegenüber den letztgenannten Polymeren verringert ( $\Phi_f = 44$  %).



**Abb. 3.48:** Normierte Absorptions- (—) und Emissionsspektren (---) der Polymere im Film

Starke intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten im Film führen zu self-quenching-Prozessen, die einen Großteil der Fluoreszenz löschen<sup>[137-140]</sup>. Die Verdrillung innerhalb der Polymerketten, die zu einer nur geringen Aggregation der Polymerketten führt, verhindert gleichzeitig auch die self-quenching-Prozesse und ermöglicht somit die hohen Fluoreszenzquantenausbeuten ( $\Phi_f$ ). Sogenannte „aggregate emission“, die in CN-PPV zur Erhöhung der  $\Phi_f$ -Werte im Film führen<sup>[125,141]</sup>, kommen aufgrund der geringen Aggregation für die hier erwähnten Polymere nicht in Frage.

Im Gegensatz zu den Polymerlösungen ist im Film die Beweglichkeit der Polymerketten stark eingeschränkt und somit keine strahlungslose Energieabgabe durch Rotation

einzelner Segmente möglich, was zu einer Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute im Polymerfilm führt.

Für die alkoxy-substituierten Polymere **P-4**, **P-5** und **P-9** ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. **P-4** und **P-5** haben ein Emissionsmaximum bei 596 nm bzw. 597 nm jeweils mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 18 %. Auch für diese beiden Polymere ist  $\lambda_{\max, \text{em}}$  um 19 bzw 21 nm hypsochrom verschoben.

Die thiophenreichen Polymere **P-6** und **P-10** weisen ihre maximale Fluoreszenz bei 700 nm bzw. 707 nm mit einer Fluoreszenzquantenausbeute von 6% bzw. 4% auf. Beide Polymere zeigten in Lösung keine Fluoreszenz. Für **P-7** und **P-11** konnte weder in Lösung noch im Film eine Fluoreszenz festgestellt werden.

Die Cyano-PPV **P-12** und **P-13** emittieren Licht bei 493 nm bzw. 563 nm. Damit ist  $\lambda_{\max, \text{em}}$  für beide Polymere gegenüber der jeweiligen Lösung gering bathochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist für **P-12** bei 13 % und für **P-13** bei 20%. Einen Überblick über die Ergebnisse aus den UV/VIS- und Fluoreszenz-Untersuchungen bietet *Tabelle 8*.

| Absorption  |                          |                             |                                  | Fluoreszenz                         |                                       |             |                              |
|-------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------------------|
|             | $\lambda_{\max}$<br>[nm] | $\lambda_{0,1\max}$<br>[nm] | $E_g(\lambda_{0,1\max})$<br>[eV] | $\lambda_{\max, \text{em}}$<br>[nm] | Stokes-Versch.<br>[cm <sup>-1</sup> ] | $\Phi_{fl}$ | $E_g(\lambda_{0-0})$<br>[eV] |
| <b>P-2</b>  | 410                      | 486                         | <b>2,55</b>                      | 532                                 | 5600                                  | 44 %        | <b>2,56</b>                  |
| <b>P-3</b>  | 424                      | 488                         | <b>2,54</b>                      | 520                                 | 4400                                  | 49 %        | <b>2,59</b>                  |
| <b>P-4</b>  | 474                      | 552                         | <b>2,25</b>                      | 596                                 | 4300                                  | 18 %        | <b>2,26</b>                  |
| <b>P-5</b>  | 466                      | 557                         | <b>2,23</b>                      | 597                                 | 4700                                  | 18 %        | <b>2,25</b>                  |
| <b>P-6</b>  | 532                      | 654                         | <b>1,90</b>                      | 700                                 | 4500                                  | 6 %         | <b>1,93</b>                  |
| <b>P-7</b>  | 585                      | 735                         | <b>1,69</b>                      | -                                   |                                       | 0%          | -                            |
| <b>P-8</b>  | 434                      | 506                         | <b>2,45</b>                      | 547                                 | 4800                                  | 34 %        | <b>2,46</b>                  |
| <b>P-9</b>  | 509                      | 594                         | <b>2,09</b>                      | 629                                 | 3700                                  | 16 %        | <b>2,11</b>                  |
| <b>P-10</b> | 550                      | 681                         | <b>1,82</b>                      | 707                                 | 4000                                  | 4 %         | <b>1,88</b>                  |
| <b>P-11</b> | 643                      | 785                         | <b>1,58</b>                      | -                                   |                                       | 0%          | -                            |
| <b>P-12</b> | 383                      | 452                         | <b>2,74</b>                      | 493                                 | 5800                                  | 13 %        | <b>2,79</b>                  |
| <b>P-13</b> | 428                      | 516                         | <b>2,40</b>                      | 563                                 | 5600                                  | 20 %        | <b>2,42</b>                  |

**Tabelle 8:** Resultate der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Polymerfilme (aus Chlorbenzol):  $\lambda_{\max}$ : Wellenlänge des Maximums der Absorptionskurve;  $E_g(\lambda_{0,1\max})$ : Bandgapenergie (berechnet aus  $E = h \cdot c / \lambda_{0,1\max}$ );  $\lambda_{\max, \text{em}}$ : Wellenlänge des Maximums der Emissionsbande;  $\Phi_{fl}$ : Fluoreszenzquantenausbeute;  $E_g(\lambda_{0-0})$ : Bandgapenergie (berechnet aus  $E = h \cdot c / \lambda_{0-0}$ )

### 3.4.6 Elektrochemische Untersuchungen

Ausgewählte Polymere wurden elektrochemisch in Lösung (Dichlormethan) und im Film (aus Dichlormethan) untersucht. Die Diagramme aus den Cyclovoltammetrie-Messungen (CV) waren für die Polymerlösungen nicht auswertbar, doch konnten die Halbstufenpotentiale hier über Square-Wave-Voltammetrie (SW) bzw. Differential-Puls-Polarographie (DPP) direkt bestimmt werden. Als Leitsalz diente Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) und als Referenzelektrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , die gegen Ferrocen ( $E_{1/2} = 0,52 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) kalibriert wurde. Eine elektrochemische Reduktion der Polymere konnte unter diesen Messbedingungen nicht festgestellt werden.

Die Polymerfilme wurden durch Auftropfen einer Polymerlösung auf die Elektrode gewonnen, die Messungen wurden in Acetonitril mit Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ( $\text{NEt}_4\text{BF}_4$ ) als Transportelektrolyt durchgeführt. Die Referenzelektrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , wurde auch hier gegen Ferrocen ( $E_{1/2} = 0,5 \text{ V}$ ) kalibriert.

Die SW-Messung von **P-6** in Lösung (Abb. 3.49) zeigt drei Halbstufenpotentiale für die Oxidation, im Cyclovoltammogramm des Films sind zwei Oxidationspotentiale zu erkennen, die reversibel sind. Ebenso gelang im Film die Reduktion in zwei reversiblen Halbstufenpotentialen.

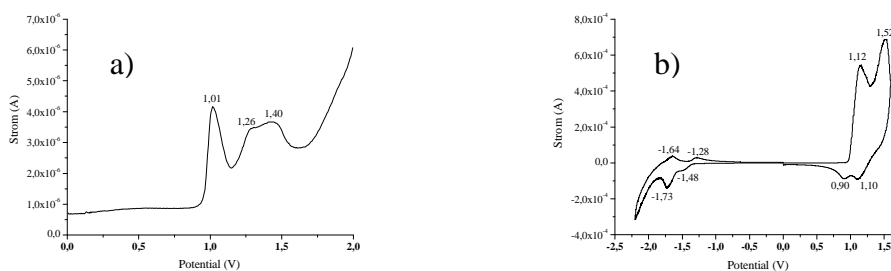


Abb. 3.49: elektrochemische Untersuchung von **P-6**: a) SW in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b) CV im Film

Über die Cyclovoltammogramme können auf Basis der energetischen Lagen des Ferrocens ( $4,8 \text{ eV}$  bezüglich der Vakuumlagen) <sup>[142]</sup> die Energielagen des HOMO und LUMO der Polymere nach der Gleichung  $E = [-(E_{\text{onset}} - E_{\text{onset}}(\text{Fc}/\text{Fc}^+)) - 4,8 \text{ eV}]$  berechnet werden.

Für die Berechnung der HOMO-Lagen wird der onset-Wert des ersten Oxidationspeaks ( $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ) verwendet, die Berechnung der LUMO-Lagen erfolgt über den onset-Wert des ersten Reduktionspeaks ( $E_{\text{onset}}^{\text{red}}$ ). Die Ergebnisse sind in *Tabelle 9* zusammengefasst.

| Polymer     | $E^{ox}$ (SW)<br>(Lösung)<br>vs. Ag/AgCl<br>[V] | $E^{ox}$ (DPP)<br>(Lösung)<br>vs. Ag/AgCl<br>[V] | $E^{ox}$<br>(CV-Film)<br>vs. Ag/AgCl<br>[V] | $E^{ox}_{onset}$<br>(CV-Film)<br>vs. Ag/AgCl<br>[V] | $E^{red}$<br>(CV-Film)<br>vs. Ag/AgCl<br>[V] | $E^{red}_{onset}$<br>(CV-Film)<br>vs. Ag/AgCl<br>[V] | $E_g^{CV}$<br>(CV-Film)<br>[eV] |
|-------------|---|--|---|---|--|--|---------------------------------|
| <b>P-2</b>  | +1,24<br>+1,49<br>+1,64                         | +1,21<br>+1,42<br>+1,60                          | +1,53                                       | <b>+1,25</b>  | -  | -  | -                               |
| <b>P-4</b>  | +1,04<br>+1,51<br>+1,83                         | +1,07<br>+1,48<br>+1,78                          | +1,50<br>+1,72                              | <b>+1,05</b>  | -  | -  | -                               |
| <b>P-6</b>  | +1,01<br>+1,26<br>+1,40                         | -  | +1,12<br>+1,52                              | <b>+0,98</b>  | -1.48<br>-1.73                               | <b>-1,35</b>   | 2,33                            |
| <b>P-9</b>  | 0,93<br>1,58<br>1,78                            | 0,91<br>1,56                                     | +1,12<br>+1,49<br>+1,78                     | <b>+0,96</b>  | -  | -  | -                               |
| <b>P-10</b> | 0,97<br>1,25<br>1,39                            | -  | +1,11<br>+1,23<br>+1,56                     | <b>+0,97</b>  | -  | -  | -                               |
| <b>P-11</b> | n.b.  | n.b.   | +1,30<br>+1,73<br>+1,93                     | <b>+0,87</b>  | -1.28<br>-1.37<br>-1.54                      | <b>-1,15</b>   | 2,02                            |
| <b>P-12</b> | +1,78   | 1,80   | -   | -   | - 1.58                                       | <b>-1,39</b>   | 3,17 <sup>*)</sup>              |

**Tabelle 9:** elektrochemische Potentiale: CV: Cyclovoltammetrie; SW: Square Wave Voltammetrie; DPP: Differential-Puls-Polarographie Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz, Platin-Arbeits Elektrode; Lösung: Dichlormethan; \*) berechnet aus  $E^{ox}$ (Lösung) und  $E^{red}$ (Film)

In nur zwei Fällen (**P-6**, **P-11**) liefert die Cyclovoltammetrie sowohl für die Oxidation, als auch für die Reduktion reproduzierbare und auswertbare Ergebnisse, in Lösung sind für alle gemessenen Polymere ausschließlich die Oxidationskurven auswertbar.

Die aus Lösung und Film bestimmten Oxidationspotentiale stimmen gut überein. Dennoch lässt sich sagen, dass die elektrochemischen Messmethoden aufgrund der schwierig auszuwertenden Reduktionskurven keine geeignete Untersuchungsmethode für diese Polymere darstellen<sup>[143]</sup>. Die LUMO-Lagen können durch Verwendung des mittels CV bestimmten HOMOs und der Bandlückenenergie (aus UV-Spektren) bestimmt werden (Abb. 3.50).

### 3.4.7 Untersuchungen zur Photoleitfähigkeit

In halbleitenden Verbindungen wird Photoleitfähigkeit beobachtet. Dabei nimmt die Leitfähigkeit des Materials zu, wenn Elektronen aus dem Valenzband durch Lichteinstrahlung in das energetisch höher liegende Leitungsband gehoben werden. Die Energie des Photons muss dabei mindestens den Betrag der Energielücke ( $E_g$ ) besitzen.

Zur Erklärung der Photoleitfähigkeit nimmt man eine lichtinduzierte Disproportionierung der effektiv konjugierten Polymersegmente zu korrespondierenden Radikationenpaaren an. Diese ist definiert als Photostrom pro Strahlenfluss und Feldstärke. Wenn Strahlenfluss und Feldstärke konstant bleiben, liefert der Photostrom ein Maß für die Leitfähigkeit des untersuchten Systems<sup>[144]</sup>. Hervorgerufen wird der Photostrom, indem die Radikationen im elektrischen Feld getrennt werden und sich sowohl entlang der Kette als auch durch hopping-Prozesse zwischen den Ketten zu den Elektroden bewegen<sup>[145]</sup>. Der Photostrom ist die Differenz des Stromflusses während der Belichtung und des Stromflusses ohne Belichtung (Dunkelstrom).

Die Untersuchung der Photoleitfähigkeit erfolgte an Oberflächenzellen mit konstanter Spaltbreite von 0,2 mm. Die Elektroden wurden durch Aufdampfen von Aluminium auf eine Quarzunterlage aufgebracht. Auf diesem Träger wurde die Lösung von etwa 10 mg Polymer in 1 ml Chlorbenzen aufgetragen. Durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur bleibt das Polymer als Film auf der Oberfläche zurück. Die Messung erfolgte nach 60minütigem Tempern der Probe bei 80 °C. Die Intensität der anregenden Strahlung blieb während der Belichtung konstant bei 20  $\mu$ W, an der Spaltzelle wurde eine Spannung von 20 V bzw. 400 V angelegt.

|             | U [V] | $\lambda_{ph}$ [nm] | $I_{ph}$ [A]       |
|-------------|-------|---------------------|--------------------|
| <b>P-6</b>  | 20    | 635                 | $6 \cdot 10^{-11}$ |
| <b>P-7</b>  | 400   | 665                 | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| <b>P-10</b> | 400   | 621                 | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| <b>P-11</b> | 20    | 645                 | $4 \cdot 10^{-11}$ |

**Tabelle 10:** Ergebnisse der Photoleitfähigkeitsmessungen ausgewählter Polymere: U: angelegte Spannung;  $\lambda_{ph}$  Wellenlänge des max. Stromflusses;  $I_{ph}$ : Photostrom

### 3.4.8 Polymersolarzellen

In den letzten Jahren wurden konjugierte Polymere verstärkt auf ihre mögliche Anwendung in Solarzellen untersucht. Dabei stellt P3HT (Poly(3-hexylthiophen)) das am häufigsten verwendete Polymer dar<sup>[146]</sup>, aber es wurden auch andere Polymere, beispielsweise vom PAV-Typ untersucht<sup>[147-149]</sup>.

Das Funktionieren einer Polymersolarzelle ist von vielen Faktoren abhängig. Vor allem muss das Polymer die Fähigkeit besitzen Sonnenlicht zu absorbieren. Das solare Spektrum zeigt auf der Erdoberfläche im Bereich zwischen 500 und 700 nm die höchste Intensität<sup>[150]</sup>, weshalb in den letzten Jahren versucht wurde Polymere zu synthetisieren, deren Absorptionsfähigkeit sich über diesen Bereich erstreckt. Trifft ein Photon mit ausreichender Energie auf das Polymer, wird ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angehoben, welches ein „Loch“ hinterlässt. Um eine Rekombination des Elektron-Loch-Paares (Exciton) zu verhindern, sind nach der photoaktiven Generierung die Ladungsträgerseparation und der Ladungsträgertransport von Bedeutung. Sariciftci et al. setzten 1992 Fulleren als Elektronenakzeptor ein<sup>[151]</sup>, das die angeregten Elektronen des Polymers aufnimmt, bevor das Exciton wieder zerfällt. Im Laufe der Jahre hat sich das lösliche Fullerenderivat [6,6]-Phenyl-C61-butansäuremethylester (PCBM) als Elektronenakzeptor in Polymersolarzellen etabliert<sup>[152]</sup>. Voraussetzung für einen energetischen Gewinn des Elektronenübergangs ist eine höhere Energielage des Polymer-LUMO gegenüber dem Akzeptor-LUMO. Aus dem Akzeptor\_LUMO geht das Elektron in ein energetisch tiefer liegendes Niveau der Kathode über. Das verbliebene Loch wird mit einem Elektron aus der Anode besetzt. Um diesen Elektronenübergang zu gewährleisten muss das HOMO des Polymers energetisch unter dem Niveau der Anode liegen. Neben anderen Faktoren, wie Oberflächenmorphologie, Schichtdicke etc.<sup>[150]</sup>, ist also nicht nur die Bandgapenergie sondern auch die Lage von HOMO und LUMO des Polymers von entscheidender Bedeutung.

Die HOMO- und LUMO-Lagen lassen sich elektrochemisch über Cyclovoltammetrie bestimmen. Da die Oxidation bei den hier beschriebenen Polymeren im Gegensatz zur Reduktion gut messbar war, wurden zur Berechnung des LUMOs die durch CV bestimmten HOMO-Lagen und die mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmte Bandlückenenergie herangezogen. In Abb. 3.50 sind die Energieniveaus einzelner Polymere im Vergleich mit den Energieniveaus der Elektroden und des Elektronenakzeptors dargestellt.

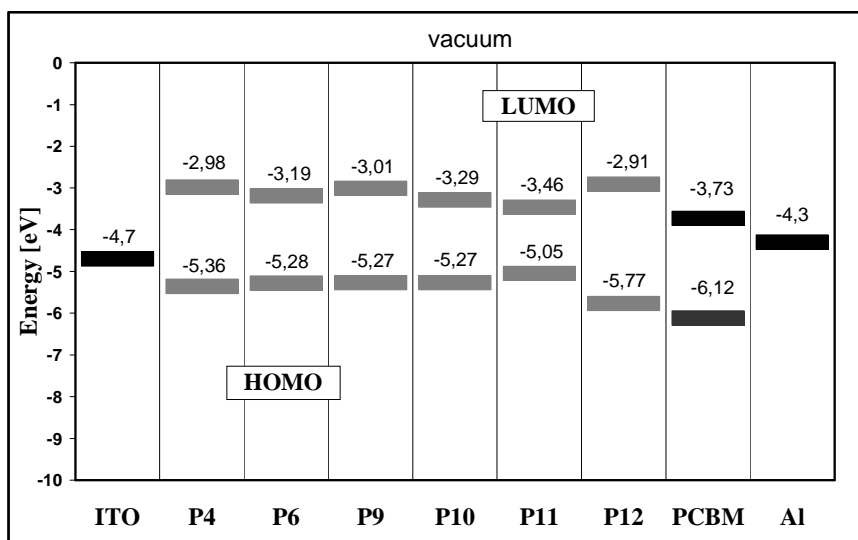


Abb. 3.50: Energieniveauschema der HOMO und LUMO-Lagen ausgewählter Polymere im Vergleich zu ITO-Anode, PCBM und Al-Kathode

In einer sogenannten Bulk-Heterojunction-Solarzelle wird ein Gemisch des photoaktiven Materials mit dem Akzeptor zwischen die Elektroden aufgetragen. Anders als in Bilayer-Solarzellen, in denen ein Polymerfilm mit einer Schicht Akzeptormaterial überzogen ist, liegen in dieser Mischphase das photoaktive Polymer und PCBM in kleinen Domänen nebeneinander vor. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der vergrößerten Grenzfläche zwischen Polymer und Akzeptor, an der die Elektronenübertragung stattfindet.



Abb. 3.51: modellhafter Aufbau einer Bilayer-Solarzelle (a) und einer Bulk-Heterojunction-Solarzelle (b) <sup>[153]</sup>.

Die Polymere **P-10** und **P-11** wurden als photoaktive Schichten für Bulk-Heterojunction-Zelle ausgewählt. Als Anodenmaterial dient Indium-Zinn-Oxid. Darauf haftet ein Film aus PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-Poly(styrenesulfonat)), das die



Oberflächenqualität optimiert und die Bedingungen verbessert, das „Loch“ vom Polymer aufzunehmen. Die darauf folgende Schicht besteht aus dem Gemisch von Polymer und PCBM, die von einer Aluminium-Kathode abgeschlossen wird. Die 25 mm<sup>2</sup> große Zelle wird mit simuliertem Sonnenlicht (AM 1.5) bei einer Intensität von 100 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Die Zellen wurden an Luft hergestellt und an Luft gemessen, in zwei Fällen wurde die Probe für je 5 min bei 80 °C und 100 °C getempert. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen keine Änderungen gegenüber den Messergebnissen ungetempelter Proben.

Aus den Strom-Spannungskurven (Abb. 3.52) können die Kenngrößen der Solarzelle wie Kurzschlussstrom ( $I_{SC}$ ) und Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) entnommen werden.

Der Füllfaktor ( $FF$ ) bezeichnet das Verhältnis der maximalen Leistung einer Solarzelle am *Maximum Power Point (MPP)* und dem Produkt aus Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom. Als *MPP* wird der Punkt bezeichnet, an welchem das Produkt von Strom und Spannung der Solarzelle sein Maximum hat.

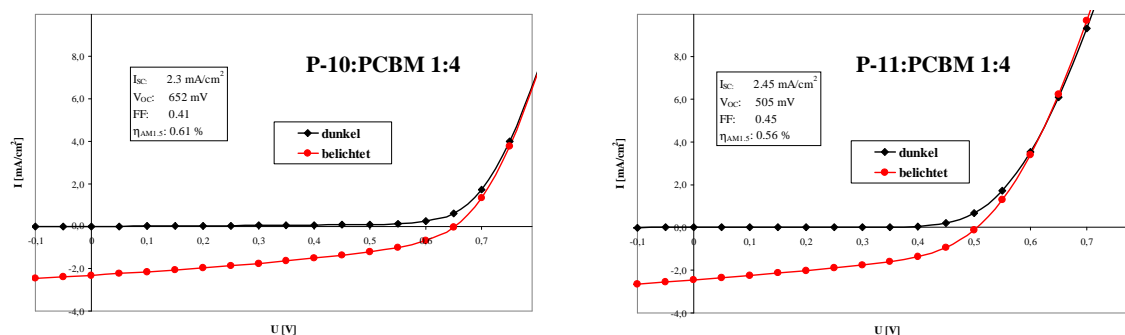


Abb. 3.52: Strom-Spannungskurven der Polymer-Solarzellen aus **P-10** und **P-11**

Die Polymere **P-10** und **P-11** wurden jeweils im Verhältnis Polymer/PCBM 1:2 und 1:4 in Solarzellen getestet.

Für **P-10** beträgt der Wirkungsgrad 0,61 %, bei einem **P-10**/PCBM-Verhältnis von 1:4. Ein Verhältnis **P-10**:PCBM 1:2 verbessert diesen Wert nicht, obwohl bei gleicher Schichtdicke mehr „Photoabsorber“ enthalten ist. Offenbar wird im Gegenzug die Ladungsseparation und der Ladungsabtransport aufgrund des Mangels an PCBM verschlechtert. Die Leerlaufspannung ( $V_{OC}$ ) liegt bei 652 mV, was erwartungsgemäß aus der HOMO-Lage bei -5,27 eV resultiert. Die Leerlaufspannung ist abhängig vom Abstand Polymer-HOMO und Akzeptor-LUMO. Je größer der Abstand ist, desto größer wird auch  $V_{OC}$ . Das Ziel ist es, eine hohe Leerlaufspannung zu erreichen, da diese dem Wert der maximal möglichen Spannung einer Solarzelle entspricht.

Die Bandgapenergie von **P-11** liegt mit 1,6 eV im Bereich der optimalen Bandgapenergie für Polymere, die als photoaktives Material in Solarzellen eingesetzt werden<sup>[154]</sup>. Dennoch zeigt **P-11** keine bessere Effizienz. Ein Grund dafür ist das sehr hoch liegende HOMO (-5,05 eV). Dadurch ergibt sich eine Leerlaufspannung von nur rund 500 mV. Zusätzlich wird durch diese Lage ebenfalls der Ladungübertrag von der Lochinjektionsschicht gestört. Das HOMO des als Lochinjektionsschicht verwendeten PEDOT:PSS liegt bei -5,0 eV, sodass kaum ein energetischer Gewinn beim Übergang des „Lochs“ vom Polymer in die PEDOT:PSS-Schicht erzielt wird und nicht genügend Elektronen nach Übertragung der angeregten Elektronen auf das PCBM nachgeliefert werden können.

| Solarzellen          | $I_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] | $V_{OC}$ [mV] | $FF$ | $\eta_{AM1.5}$ [%] |
|----------------------|--------------------------------|---------------|------|--------------------|
| <b>P-10:PCBM 1:4</b> | 2,30                           | 652           | 0,41 | <b>0,61</b>        |
| <b>P-10:PCBM 1:2</b> | 2,09                           | 705           | 0,40 | <b>0,59</b>        |
| <b>P-11:PCBM 1:4</b> | 2,45                           | 505           | 0,45 | <b>0,56</b>        |
| <b>P-11:PCBM 1:2</b> | 2,11                           | 519           | 0,37 | <b>0,41</b>        |

**Tabelle 11:** Kenngrößen der Polymersolarzellen:  $I_{SC}$ : Kurzschlussstrom;  $V_{OC}$ : Leerlaufspannung;  $FF$ : Füllfaktor;  $\eta$ : Wirkungsgrad;  $FF = P_{MPP}/(I_{SC} \cdot V_{OC})$ ;  $P_{MPP}$ : Leistung am Maximal Power Point;  $\eta = P_{MPP}/(A \cdot P_{opt})$ ;  $A$ : Fläche der Solarzelle;  $P_{opt}$ : Bestrahlungsstärke

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Bemerkungen

**Elementaranalyse (EA):** Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Stickstoff-Schwefel-Analysen wurden mit einem *LECO CHNS-932* durchgeführt. Die Halogenbestimmung erfolgte durch potentiometrische Titration nach *Schöninger* mit Silbernitratlösung. Die berechneten und bestimmten Werte werden in Masseprozent, die Molmassen in g/mol angegeben.

**Gelpermeationschromatographie (GPC):** Die GPC-Messungen wurden mit einer Gerätekombination der Firma *Jasco* durchgeführt. Diese besteht aus einer Pumpe 980, einem UV-Detektor 975 (Messwellenlänge 254 nm), einem IR-Refraktometer 930 und drei Säulen. Deren stationäre Phasen bieten unterschiedliche Porengrößen (*PSS Mainz* -  $10^3$  Å/ $10^4$  Å/ $10^6$  Å). Tetrahydrofuran wurde als mobile Phase mit einer Flussrate von 1 ml/min verwendet. Polystyrenstandards mit verschiedenen Molmassen dienten zur Kalibration. Die durch die GPC bestimmten Molmassen sind im Zahlenmittel  $\overline{M}_n$  und Gewichtsmittel  $\overline{M}_w$  angegeben.

**Massenspektrometrie (MS):** Die Analysen wurde mit einem *AMD 402 Intectra Instrument* durch Direkte Chemische Ionisierung mit Wasser (DCI mit H<sub>2</sub>O) und am *Finnigan MAT; MAT 95 XL Instrument* durch Elektronen Spray Ionsierung (ESI), Elektronen Stoß Ionisierung (EI), Direkte Elektronenstoß Ionisierung (DEI) oder durch Fast Atom Bombardment (FAB) in 3-Nitrobenzylalkohol (nba) oder in Dimethoxybenzylalkohol (dmba) durchgeführt.

**NMR-Spektroskopie:** Die NMR-Messungen erfolgten an den Spektrometern *AC 200*, *AC 250* und *DRX 400* der Firma *Bruker* (<sup>1</sup>H-NMR: 250 bzw. 400 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 62 bzw. 100 MHz). Bei der Auswertung werden die Signale wie folgt angegeben: chemische Verschiebung in ppm, in Klammern die Anzahl der Wasserstoffatome, die Multiplizität, gegebenenfalls Kopplungskonstante in Hertz. Die Zuordnung erfolgte nur, wenn dies zweifelsfrei geschehen konnte. Für die Signalformen wurden die gebräuchlichen Abkürzungen verwendet: Singulett (s), Dublett (d), Dublett vom Dublett (dd), Triplet (t), Quartett (q), Multiplett (m). Die Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel dienten bei der Messung als interner Standard. Als Lösungsmittel wurden CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CDCl<sub>3</sub> und Aceton-d<sub>6</sub> verwendet.

**UV/VIS-Spektroskopie:** Die UV/VIS-Spektren wurden mittels des Spektrometers *Lambda 19* der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen. Die Wellenlängen der Maxima sind in nm, die molaren Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  sind in  $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  angegeben. Als Lösungsmittel wurden Chloroform, Toluol, Dichlormethan, THF, Hexan, Methanol, Chlorbenzen (HPLC-Reinheit, *Baker*) verwendet. Bei den Polymeren bezieht sich  $\epsilon$  auf die Masse der Wiederholungseinheit.

**Infrarot-Spektroskopie (IR):** Die IR-Spektren wurden an einem Spektrometer *Bio-RAD FTS 175, UMA-500 Ge-ATR (attenuated total reflectance (150 x 150  $\mu\text{m}$ ))* aufgenommen. Die Bandenlage wird in Wellenzahlen aufgenommen. Die Bandenlage wird in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und die relative Intensität mit den Abkürzungen: sehr stark (vs), stark (s), mittel(m), schwach (w) bzw. sehr schwach (vw) angegeben.

**Lumineszenzspektroskopie:** Zur Aufnahme der Lumineszenzspektren wurde das Spektrometer *LS 50* der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Als Lösungsmittel diente Chloroform. Die Lumineszenzquantenausbeuten wurden nach *Demas* und *Crosby*<sup>[155]</sup> berechnet.

**Differential Scanning Calorimetry (DSC):** Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  sind mit Hilfe der DSC-Messung ermittelt worden. Die Messung erfolgte mit einem *Perkin-Elmer-DSC 2C*.

**Square-Wave-Voltammetrie (SW) Differential-Puls-Polarographie (DPP) und Cyclovoltammetrie (CV):** Die elektrochemischen Untersuchungen der Polymere erfolgten mit einer computergesteuerten Messanordnung, basierend auf einem *DAP-3200a data acquisition board (DATALOG Systems)* und einem *Autolab PG Stat 20 (Metrohm)*. Die Voltammogramme wurden in 3 mM Argon entgasten Lösungen unter Zusatz von 0,25 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  als Leitsalz vermessen. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, als Referenzelektrode eine Ag/AgCl/Acetonitril Elektrode. Ferrocen (Fc) in Acetonitril wurde als Standard verwendet. Für ein besseres Verständnis wurden alle Potentiale für eine SCE (Saturated Calomel Elektrode) (Ferrocen,  $E_{1/2} = 520 \text{ mV (SCE)}$  für  $\text{Fc/Fc}^+$ ) umgerechnet<sup>[156]</sup>. Alle anderen Messungen wurden mit einem *Princeton research PAR 273* – Gerät durchgeführt (Pt-Elektrode, Methylenchlorid,  $10^{-3}$  M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , 0.02 V/s – DPP, 0.167 V/s – CV).

**Photoleitung:** Die Bestimmung der Photoleitfähigkeit erfolgte an Oberflächenzellen mit einer Spaltbreite von 0,2 mm. Die Elektroden wurden durch Aufdampfen von Aluminium auf eine Quarzunterlage aufgebracht. Auf diesem Träger wurde die Lösung von etwa 20 mg Polymer in 1 ml Chlorbenzen aufgetragen. Nach dem langsamen Abdampfen des

Lösungsmittels bei Raumtemperatur und anschließender Temperung im Vakuum erfolgte die Messung. Dabei wurde ein selbstregistrierendes Photoleitfähigkeitsspektrometer eingesetzt.<sup>[157]</sup> Als Lichtquelle diente eine Xenon-Höchstdrucklampe *XBO-150*. Die Intensität der anregenden Strahlung blieb bei der Registrierung konstant bei 20  $\mu$ W. An der Spaltzelle lag eine Spannung von 400 V an. Die Belichtung erfolgte durch den Quarzträger, so dass die gemessene Oberfläche durch die restliche Polymerschicht von der Atmosphäre abgeschirmt war.

**Lösungsmittel:** Die für die metallkatalysierten Kupplungen (nach *Kumada*, *Suzuki*, *Negishi*) sowie für die Polykondensationsreaktionen verwendeten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Toluol, Triethylamin, Methanol) wurden vor Gebrauch nach üblichen Methoden getrocknet<sup>[158]</sup> und unter Argon destilliert. Alle eingesetzten Lösungsmittel waren von Synthesqualität.

**Chemikalien:** Alle Ausgangsreagenzien wurden von den Firmen *Merck*, *Fluka*, *Acros*, *Aldrich*, *Lancaster* bezogen.

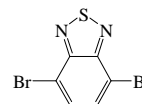
## 4.2 Synthese der Vorstufen

Die Synthesen der Ausgangsverbindungen erfolgten, sofern nicht anders ausgeführt, analog der in der Literatur beschriebenen Synthesewege.

Mittels *Kumada*-Kupplung von 1,4-Dibrombenzen mit dem entsprechenden Alkylbromid wurden 1,4-Dioctylbenzen (**2**) sowie 1,4-Bis(2-ethylhexyl)benzen (**3**) dargestellt<sup>[159]</sup>. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen konnten 3,4-Dihexylthiophen (**4**)<sup>[160]</sup> und 3-Hexylthiophen (**5**)<sup>[161]</sup> erhalten werden. Nach dem Einwirken elementaren Broms auf Hydrochinon in Ethanol kann 2,5-Dibromhydrochinon (**6**) isoliert werden<sup>[162]</sup>. Die Umsetzung der Alkylarene (**2-5**) mit Brom ergeben 1,4-Dibrom-2,5-bisocytbenzen (**7**)<sup>[163]</sup>, 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzen (**8**)<sup>[164]</sup>, 2,5-Dibrom-3,4-dihexylthiophen (**11**)<sup>[165]</sup> sowie 2-Brom-3-hexylthiophen (**12**)<sup>[166]</sup>. Käuflich erwerbbarer 4-Brombenzaldehyd wird mit 1,3-Propandiol zum Acetal 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (**20**) umgesetzt und mittels Triisopropylborat und nach anschließender Hydrolyse in 4-Formyl-phenylboronsäure (**27**) überführt<sup>[167]</sup>.

### 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**)<sup>[103]</sup>

Man suspendiert 20 g (147 mmol) Benzo[1,2,5]thiadiazol in 60 ml einer 48%igen wässrigen HBr-Lösung, erhitzt auf 100°C und tropft innerhalb einer Stunde 22,5 ml (440 mmol) Brom zu. Anschließend lässt man für zwei Stunden bei dieser Temperatur rühren, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das Rohprodukt wird gesäult (Kieselgel 60; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 7:3) und aus Methanol umkristallisiert.



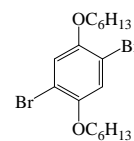
Ausbeute: 36,6 g (85 %) weiße Nadeln

Smp.: 187 °C

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 7.73 (s, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 113.92 (C-Br); 132.33 (C-H), 152.97 (C=N); **Elementaranalyse** (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S; 293,97 g/mol): *ber.*: C: 24,51; H: 0,69; N: 9,53; Br: 54,36; S: 10,91; *gef.*: C: 24,53; H: 0,77; N: 9,63; Br: 53,97; S: 10,84

*1,4-Dibrom-2,5-bis(hexyloxy)benzen (9)*

Zu einer entgasten Lösung aus 30 g (112 mmol) 2,5-Dibromhydrochinon (**6**) in 250 ml Ethanol gibt man 14 g (250 mmol) Kaliumhydroxyd und rührt 30 Minuten lang unter Rückfluss, wobei sich die Lösung bräunlich verfärbt. Nun werden 72 g (436 mmol) n-Hexylbromid zugetropft und das Gemisch wird für drei Stunden in der Siedehitze gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Man wäscht die organische Phase mit Natriumcarbonatlösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und engt vollständig am Rotationsverdampfer ein. Der erhaltene Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

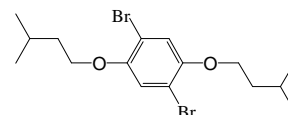


Ausbeute: 36,7 g (75 %) weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, 6H), 1.85-1.34 (m, 16H), 3.95 (t, <sup>3</sup>J = 6,2 Hz, 4H), 7.09 (s, 2H); **Elementaranalyse** (C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (436,22 g/mol): *ber*: C: 49,56; H: 6,47; Br: 36,63; *gef*: C: 49,55; H: 6,50; Br: 36,35

*1,4-Dibrom-2,5-bis(isopentyloxy)benzen (10)*

Synthese analog (**9**): 2,5-Dibromhydrochinon (30 g; 112 mmol), *iso*-Pentylbromid (70 g; 463 mmol), 250 ml Ethanol,



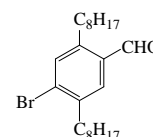
Reaktionszeit: 3 Stunden

Ausbeute: 30,1 g (65%) weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.97 (d, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz, 12H), 1.96-1.67 (m, 6H), 3.97 (t, <sup>3</sup>J = 6,2 Hz, 4H), 7.09 (s, 2H); **Elementaranalyse** (C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 408,17 g/mol): *ber*: C: 47,08; H: 5,93; Br: 39,15; *gef*: C: 46,95; H: 5,91; Br: 39,48

*4-Brom-2,5-bis(octyl)benzaldehyd (13)*

In 350 ml über Natrium getrocknetem Diethylether werden 28,1 g (61 mmol) 1,4-Dibrom-2,5-bis(octyl)benzen (**7**) gelöst und auf 0°C gekühlt. Man tropft eine 1,6 M Butyllithium-Lösung (38,1 ml; 61 mmol) so zu, dass die Temperatur 10°C nicht überschreitet und rührt anschließend für 30 Minuten bei dieser

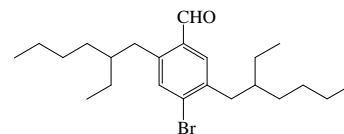


Temperatur. Über eine Spritze gibt man getrocknetes DMF (5,9 ml; 75 mmol) zu, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für zwei Stunden. Zum Beenden der Reaktion wird mit 50 ml 2 M Salzsäure versetzt und stark gerührt. Die abgetrennte organische Phase wird je 2x mit NaHCO<sub>3</sub>- sowie Kochsalzlösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt das Produkt säulenchromatographisch über Kieselgel mit Toluol/Hexan 1:1.

Ausbeute: 23,2 g (93 %) weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 6,2 Hz, 6H); 1.62-1.27 (m, 24H), 2.73 (t, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2H), 2.93 (t, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 10.22 (s, 1H), **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 22.62, 22.63, 29.18, 29.35, 29.47, 29.71, 31.56, 31.82, 31.84, 32.26, 35.57, 131.04, 132.31, 132.67, 134.98, 140.50, 144.51, 191.39; **Elementaranalyse** (C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>BrO; 409,44 g/mol): *ber*: C: 67,47; H: 9,11; Br: 19,52; *gef*: C: 67,62; H 9,11; Br: 19,29

#### 4-Brom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzaldehyd (**14**)



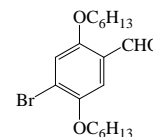
Synthese analog (**13**): 1,4-Dibrom-2,5-bis(2-ethylhexyl)-benzen (**8**) (23,0 g; 49,9 mmol), BuLi (2,5 M in Hexan;

19,9 ml; 49,7 mmol), DMF (4,7 ml; 60 mmol), 300 ml Diethylether; säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60; Hexan/Toluol 3:1)

Ausbeute: 15,2 g (74%) hellgelbes Öl

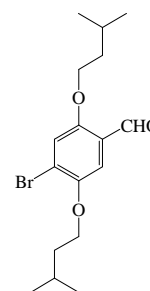
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.92-0.85 (m, 12H), 1.37-1.26 (m, 16H), 1.71-1.51 (m, 2H), 2.69 (d, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, 2H), 2.87 (d, <sup>3</sup>J = 7,2 Hz, 2H), 7.43 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 10.25 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 10.71, 13.99, 14.01, 22.94, 22.96, 25.43, 25.51, 28.61, 28.65, 32.19, 32.29, 35.64, 39.17, 39.69, 41.94, 131.25, 132.81, 132.87, 135.95, 139.61, 143.61, 191.25; **Elementaranalyse** (C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>BrO; 409,44 g/mol): *ber*: C: 67,47; H: 9,11; Br: 19,52; *gef*: C: 67,25; H: 9,21; Br: 19,32



*4-Brom-2,5-bis(hexyloxy)benzaldehyd (15)*<sup>[168]</sup>

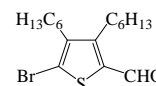
Synthese analog (**13**): 1,4-Dibrom-2,5-bis(hexyloxy)benzen (**9**) (20 g; 45,8 mmol), BuLi (1,6 M in Hexan; 28,6 ml; 45,8 mmol), DMF (4,3 ml; 55 mmol); 300 ml Diethylether; Säulenchromatographie (Kieselgel 60; Toluol/Hexan 2:1). Ausbeute: 13,4 g (75 %) gelbe Kristalle

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.91 (t, <sup>3</sup>J = 6,9 Hz, 6H), 1.87-1.31 (m, 16H), 4.00 (m, 4H), 7.22 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 10.41 (s, 1H); <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.96, 13.97, 22.53, 25.59, 25.64, 28.97, 29.02, 31.44, 69.48, 69.85, 110.66, 118.48, 120.95, 124.30, 149.88, 155.76, 188.90; **Elementaranalyse** (C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>3</sub>; 385,34 g/mol): *ber.*: C: 59,22; H: 7,59; Br: 20,74; *gef.*: C: 59,57; H: 7,71; Br: 20,33

*4-Brom-2,5-bis(isopentyloxy)benzaldehyd (16)*

Synthese analog (**13**): 1,4-Dibrom-2,5-bis(isopentyloxy)benzen (**10**) (18,2 g; 44,5 mmol), BuLi (1,6 M in Hexan; 27,8 ml; 44,5 mmol), DMF (4,3 ml; 55 mmol); 250 ml Diethylether; Umkristallisation aus Hexan, Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluol) Ausbeute: 10,3 g (65%) gelbe Kristalle

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.99 (d, <sup>3</sup>J = 5,0 Hz, 12H), 1.97-1.69 (m, 6H), 4.07 (m, 4H), 7.32 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 10.41 (s, 1H), <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 22.60; 22.67, 25.20, 25.46, 38.09, 38.14, 68.36, 68.69, 110.82, 118.90, 120.91, 124.79, 150.22, 156.13, 188.94; **Elementaranalyse** (C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>3</sub>; 357,28 g/mol): *ber.*: C: 57,15; H: 7,05; Br: 22,36; *gef.*: C: 57,09; H: 7,06; Br: 22,52;

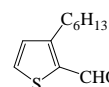
*5-Brom-3,4-dihexylthiophen-2-carbaldehyd (17)*

Synthese analog (**13**): 2,5-Dibrom-3,4-dihexylthiophen (**11**) (13,4 g; 32,6 mmol), -40°C; BuLi (1,6 M in Hexan; 20,4 ml; 32,6 mmol), DMF (3,1 ml; 40 mmol); RT; 200 ml Diethylether; säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60; Hexan/Ethylacetat 10:1) Ausbeute: 9,7 g (83%) gelbes Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz, 6H), 1.30-1.57 (m, 16H), 2.54 (t, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 2H), 2.87 (t, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 2H), 9.91 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.99, 14.01, 22.49, 22.54, 27.74, 27.94, 29.23, 29.38, 31.45, 31.48, 32.23, 122.48, 138.30, 143.73, 151.36, 181.24; **Elementaranalyse** (C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BrOS; 359,36 g/mol): *ber.*: C: 56,82; H: 7,57; Br: 22,23; S: 8,92 *gef.*: C: 56,89; H: 6,45; Br: 22,96; S: 8,99

### 3-Hexylthiophen-2-carbaldehyd (**18**)<sup>[169]</sup>

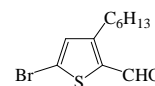
Synthese analog (**13**): 2-Brom-3-hexylthiophen (**12**) (19 g; 77 mmol), 120 ml THF; -70°C; BuLi (1,6 M in Hexan; 48,3 ml; 77,3 mmol), DMF (7,2 ml; 93 mmol); RT; 300 ml Diethylether; Säulenchromatographie (Kieselgel 60; Methylenchlorid/Petrolether (30 - 70 °C) 1:1)



Ausbeute: 10,0 g (67%) farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.88 (t, <sup>3</sup>J = 3,5 Hz, 3H), 1.28-1.71 (m, 8H), 2.98 (t, <sup>3</sup>J = 7,7 Hz, 2H), 7.06 (d, <sup>3</sup>J = 2,5 Hz, 1H), 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 2,5 Hz, 1H); 10.06 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 13.77, 22.51, 28.35, 28.91, 31.38, 31.52, 130.77, 134.08, 137.66, 152.98, 182.12 **Elementaranalyse** (C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>OS; 196,31 g/mol): *ber.*: C: 67,30; H: 8,22; S: 16,33; *gef.*: C: 67,90; H: 7,93; S: 16,51

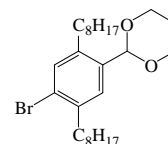
### 5-Brom-3-hexylthiophen-2-carbaldehyd (**19**)



Man löst 7,8 g (39,7 mmol) 3-Hexylthiophen-2-carbaldehyd (**18**) in 100 ml Chloroform unter Lichtausschluss und gibt tropfenweise 2,4 ml (47 mmol) Brom hinzu. Die Mischung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für drei Stunden auf 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man den Ansatz auf wässrige Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, trennt die Phasen, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und filtriert ab. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit Hexan/Ethylacetat (10:1) gesäult.

Ausbeute: 6,2 g (57%) hellbraunes Öl

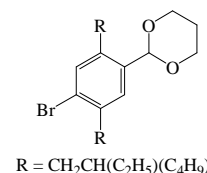
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0,91 (t, <sup>3</sup>J = 3,4 Hz, 3H), 1.25-1.70 (m, 8H), 2.89 (t, <sup>3</sup>J = 7,6 Hz, 2H), 6,98 (s, 1H), 9,89 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.99, 22.34, 28.36, 28.84, 31.19, 31.46, 124.24, 133.61, 139.40, 153.26, 180.78;

2-(4-Brom-2,5-bis(octyl)phenyl)-[1,3]dioxan (**21**)

Unter Schutzgasatmosphäre werden 39,1 g (95,5 mmol) 4-Brom-2,5-bis(octyl)benzaldehyd (**13**) und 8,4 ml (105 mmol) 1,3-Propandiol in 100 ml Toluol gelöst. Es werden 5 Tropfen Bortrifluorid-Etherat zugegeben, man rührt das Gemisch für 12 Stunden in der Siedehitze und entfernt entstehendes Wasser über einen Wasserabscheider. Zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung werden 30 ml wässrige NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegeben, die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und das Produkt ohne weitere Reinigung für den nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

Ausbeute: 28,4 g (94%) farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 5,3 Hz, 6H), 1.32-1.59 (m, 25H), 2.24 (m, 1H), 2.60-2.70 (m, 4H), 2.97 (m, 2H), 4.23 (m, 2H), 5.57 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.43 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 13.86, 22.67, 25.75, 29.24, 29.38, 29.49, 29.62, 29.74, 30.16, 31.35, 31.48, 31.88, 35.78, 67.43, 99.37, 124.29, 128.02, 133.12, 135.88, 139.35, 140.10; **Elementaranalyse** (C<sub>26</sub>H<sub>43</sub>BrO<sub>2</sub>; 467,52 g/mol) *ber.*: C: 67,11; H: 9,19; Br: 18,22; *gef.*: C: 66,64; H 9,39; Br: 17,53

2-(4-Brom-2,5-bis(2-ethylhexyl)phenyl)-[1,3]dioxan (**22**)

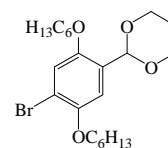
Darstellung analog (**21**): 4-Brom-2,5-bis(2-ethylhexyl)benzaldehyd (**14**) (15,2 g; 37,1 mmol), 1,3-Propandiol (3,2 ml; 44 mmol), 35 ml Toluol, 3 Tropfen Bortrifluorid-Etherat; 10 Stunden; Kontaktfiltration über Kieselgel 60 mit Methylchlorid

Ausbeute: 16,1 g (92 %) farbloses Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.92-2.65 (m, 36H), 3.95 (m, 2H), 4.25 (m, 2H), 5.58 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.42 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 15.46, 17.24, 22.99, 25.54, 25.68, 28.56, 28.62, 28.65, 28.82, 32.27, 32.45, 35.92, 39.33, 39.89, 40.64, 67.50, 99.31, 124.95, 128.19, 134.19, 135.64, 138.54

2-(4-Brom-2,5-bis(hexyloxy)phenyl)-[1,3]dioxan (**23**)

Darstellung analog (**21**): 4-Brom-2,5-bis(hexyloxy)benzaldehyd (**15**) (26,1 g; 67,7 mmol), 1,3-Propandiol (5,7 ml; 79 mmol), 50 ml Toluol, 5 Tropfen Bortrifluorid-Etherat; Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluol/Hexan 3:1)

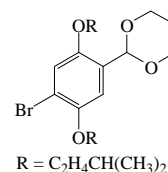


Ausbeute: 28,4 g (94%) hellgelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.91 (t,  $^3J$  = 6,8 Hz, 6H), 1.44-1.85 (m, 17 H), 2.18 (m, 1H); 3.95 (m, 6H), 4.19 (m, 2 H), 5.76 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 7.16 (s, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 13.78, 22.58, 22.61, 25.63, 25.69, 25.85, 29.22, 29.51, 31.51, 67.48, 69.66, 69.98, 96.56, 112.39, 112.44, 117.63, 127.86, 149.71, 150.33; **Elementaranalyse** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{BrO}_4$ ; 443,41 g/mol) *ber*: C: 59,59; H: 7,96; Br: 18,02; *gef*: C: 59,57; H 7,96; Br: 17,91

2-(4-Brom-2,5-bis(isopentyloxy)phenyl)-[1,3]dioxan (**24**)

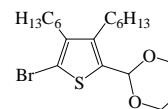
Darstellung analog (**21**): 4-Brom-2,5-bis(isopentyloxy)benzaldehyd (**16**) (10,1 g; 28,2 mmol), 1,3-Propandiol (2,5 ml; 34 mmol), 35 ml Toluol, 3 Tropfen Bortrifluorid-Etherat; Kontaktfiltration über Kieselgel mit Methylenchlorid; sofort umgesetzt zu (**29**)



Ausbeute: 9,6 g (82 %) hellgelbes Öl

2-(5-Brom-3,4-dihexylthiophen-2-yl)-1,3-dioxan (**25**)

Darstellung analog (**21**): 5-Brom-3,4-dihexylthiophen-2-carbaldehyd (**17**) (9,6 g; 26,7 mmol), 1,3-Propandiol (2,4 ml; 33 mmol), 30 ml Toluol, 5 Tropfen Bortrifluorid-Etherat; Reaktionszeit: 3 h; Kontaktfiltration über Kieselgel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

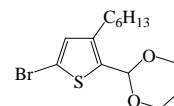


Ausbeute: 10,6 g (95 %) rotes Öl

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.8-0.93 (m, 6H), 1.25-1.49 (m, 17H), 2.13-2.57 (m, 5H), 3.89 (m, 2H), 4.22 (m, 2H), 5.67 (s, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 14.05, 22.54, 22.58, 25.41, 27.85, 28.23, 29.29, 29.38, 29.51, 30.82, 31.49, 31.56, 67.39,

97.33, 110.03, 135.46, 139.32, 141.09; **Elementaranalyse** ( $C_{20}H_{33}BrO_2S$ ; 417,44 g/mol):  
*ber.*: C: 57,54; H: 7,97; Br: 19,14; S: 7,68; *gef.*: C: 57,83; H: 6,92; Br: 20,93; S: 7,70

#### 2-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-1,3-dioxan (**26**)



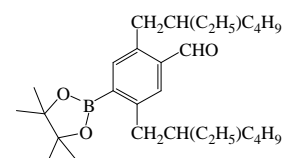
Darstellung analog (**21**): 5-Brom-3-hexylthiophen-2-carbaldehyd (**19**)

(7,0 g; 25,4 mmol), 1,3-Propandiol (2,5 ml; 34 mmol), 25 ml Toluol, 3 Tropfen Bortrifluorid-Etherat; 5 Stunden unter Rückfluss rühren, säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel; Hexan/Ethylacetat 10:1)

Ausbeute: 6,6 g (78 %) hellbraunes Öl

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.87-1.59 (m, 12H), 2.10-2.57 (m, 3H), 3.87-3.97 (m, 2H), 4.11-4.24 (m, 2H), 5.67 (s, 1H), 6.77 (s, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 14.06, 22.53, 25.39, 28.43, 28.94, 31.48, 31.57, 67.36, 96.89, 112.07, 131.17, 136.47, 140.87; **Elementaranalyse** ( $C_{14}H_{21}BrO_2S$ ; 333,28 g/mol): *ber.*: C: 50,45; H: 6,35; Br: 23,97; S: 9,62; *gef.*: C: 50,61; H: 6,05; Br: 23,42; S: 9,80

#### 4-Formyl-2,5-bis(2-ethylhexyl)phenylboronsäure-pinakolester (**28**)



Zu einer Lösung aus 7,8 g (16,7 mmol) 2-(4-Brom-2,5-bis(2-ethylhexyl)-phenyl)-[1,3]dioxan (**22**) in 50 ml getrocknetem THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  über eine Spritze 8,0 ml BuLi (2,5 M in

Hexan, 20 mmol) getropft. Man rührt bei dieser Temperatur für zwei Stunden, gibt anschließend 5,0 ml (21 mmol) Triisopropylborat zu und lässt 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Zum Beenden der Reaktion fügt man vorsichtig 50 ml 2 M Salzsäure hinzu und rührt für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen je zweimal mit verdünnter  $\text{NaHCO}_3$ - und Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig eingengt.

Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in den Boronsäureester überführt. Dazu löst man das erhaltene dunkelrote Öl in 80 ml getrocknetem Diethylether, gibt 2,5 g (21 mmol) Pinakol hinzu und rührt für 12 Stunden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Man filtriert das Trockenmittel, engt

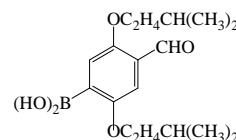
das Lösungsmittel im Vakuum ein und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel 60; Hexan/Ethylacetat 10:1).

Ausbeute: 3,5 g (45%) hellgelbes Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.85-0.92 (m, 12H), 1.23-1.61 (m, 29H), 2.87-2.97 (m, 4H) 7.60 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 10.34 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 10.71, 10.73, 14.04, 22.94, 24.62, 24.63, 25.28, 25.62, 26.91, 28.52, 28.68, 32.02, 32.03, 35.93, 39.39, 41.85, 42.05, 83.83, 131.34, 135.12, 139.42, 140.44, 146.64, 192.36; **MS** (EI): m/z 456 (M<sup>+</sup>) **Elementaranalyse** (C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>BO<sub>3</sub>; 456,51 g/mol) *ber*: C: 76,30; H: 10,82; *gef*: C: 76,20; H 10,70

#### 4-Formyl-2,5-bis(isopentyloxy)phenylboronsäure (**29**)

Darstellung analog (**28**): 2-(4-Brom-2,5-bis(isopentyloxy)-phenyl)-[1,3]dioxan (**24**) (3,3 g; 7,9 mmol), BuLi (2,5 M in Hexan; 3,8 ml; 9,5 mmol), Triisopropylborat (8,6 ml (36 mmol), 25 ml THF; 24 h; Umkristallisation aus Aceton/2 M Salzsäure 2:1

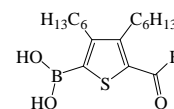


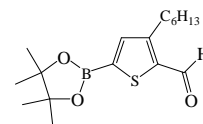
Ausbeute: 1,2 g (46 %) weiße Nadeln

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.98 (dd, 12H), 1.68-1.85 (m, 6H), 4.08-4.15 (m, 4H), 6.57 (s, 2H, B-(OH)<sub>2</sub>), 7.32 (s, 1H), 7.52 (s, 1H), 10.50 (s, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 22.61, 25.18, 25.29, 38.00, 67.55, 67.68, 108.77, 121.09, 127.10, 156.03, 157.62, 190.02; **Elementaranalyse** (C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>BO<sub>5</sub>; 322,20 g/mol) *ber*: C: 63,37; H: 8,45; *gef*: C: 63,26; H 8,32

#### 5-Formyl-3,4-dihexylthiophen-2-boronsäure (**30**)

Darstellung analog (**28**): 2-(5-Brom-3,4-dihexylthiophen-2-yl)-1,3-dioxan (**25**) (5,4 g; 12,9 mmol), BuLi (2,5 M in n-Hexan; 5,4 ml; 13,5 mmol), Triisopropylborat (2,8 g; 15 mmol), 30 ml THF; Reaktionszeit: 8h; 20 ml 2M HCl; 1 h ohne zusätzliche Reinigung und Analytik zu **M-6** umgesetzt  
Ausbeute: 4,1 g (94%) rotes Öl



*5-Formyl-3-hexylthiophen-2-boronsäurepinakolester (31)*

Darstellung analog (**28**): 2-(5-Brom-3-hexylthiophen-2-yl)-1,3-dioxan (**26**) (2,9 g; 8,7 mmol), 25 ml THF, BuLi (1,6 M in Hexan; 6,0 ml; 9,6

mmol), Triisopropylborat (2,3 g; 12 mmol); 8h; 20 ml 2M HCl; 1 h; ohne zusätzliche Reinigung und Analytik zu **M-7** umgesetzt

Ausbeute: 3,0 g (92 %) rotes Öl

### 4.3 Synthese der Monomere

#### *Allgemeine Darstellung der Monomere via Suzuki-Kreuzkupplung (Variante A)*

In einem Dreihalskolben werden 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) und 2,3 eq. der jeweiligen Arylboronsäure bzw. deren Ester (**27-31**) in Toluol gelöst. Nach Zugabe von Aliquat 336 sowie einer 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung wird das Gemisch eine Stunde lang im Argonstrom entgast. Anschließend werden 3 mol%  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  hinzugegeben und die Mischung für 24 Stunden unter Rückfluss gerührt. Man lässt den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abkühlen, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Kochsalzlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Man engt das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer ein und reinigt den verbleibenden Rückstand durch Säulenchromatographie über Kieselgel 60.

#### *Allgemeine Darstellung der Monomere via Negishi-Kreuzkupplung (Variante B)*

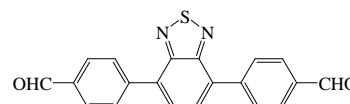
Die für die Reaktion benötigte Gesamtmenge an THF wird frisch ketyliert und in drei Teile geteilt. Unter Argonathmosphäre löst man die als Acetal geschützte Carbonylverbindung (**20-23**) in einem Drittel THF. Diese Lösung wird bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter zu 1,1 eq. Mg-Spänen getropft. Man rührt für drei Stunden unter Rückfluss und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Die dunkle Lösung wird mittels einer Doppelkanüle in einen ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetztem Wasserabscheider überführt. Zur Darstellung des Zn-Organyls löst man 1,1-1,2 eq.  $\text{ZnBr}_2$  in einem weiteren Drittel THF und gibt diese Lösung dem Grignard-Reagenz zu, wobei ein leichter Temperaturanstieg sowie das Ausfallen eines weißen Feststoffes ( $\text{MgBr}_2$ ) erkennbar ist. Die Mischung wird für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 0,25 eq. 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) und 3,5 mol%  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  werden in einem Drittel THF gelöst. Diese Lösung fügt man der entstandenen Suspension zu und rührt für acht Stunden unter Rückfluss. Dabei werden zu Beginn der Reaktion ca. 50% des Lösungsmittels über den Wasserabscheider destillativ abgetrennt, um die Konzentration des Reaktionsgemisches zu erhöhen. Ist der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, gibt man 2 M Salzsäure zu. Dabei



wird das Salz aufgelöst, jedoch bildet sich nach kurzer Zeit erneut eine Suspension. Nach 30minütigem Rühren gibt man Chloroform hinzu, und man erhält zwei klare Phasen (ist dies nicht der Fall, wird der verbleibende Feststoff filtriert und später mit dem Rohprodukt vereinigt). Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen mit  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen. Man trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und engt das Lösungsmittel vollständig im Vakuum ein. Das Rohprodukt erhält man entweder als Feststoff oder als zähflüssiges Öl, welches abschließend durch Säulenchromatographie gereinigt wird.

#### 4,7-Bis(4-formyl-phenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**M-1**)

*Variante A:* 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (3,4 g; 11,5 mmol), 4-Formyl-phenylboronsäure (**27**) (4,0 g; 26,7



mmol), 20 ml Toluol, 10 ml 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, 5 Tropfen Aliquat 336, 1 Stunde entgasen,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (398 mg; 3 mol%); Reaktionszeit: 24 Stunden (10 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  sowie 14 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$ ); Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Chloroform)

Ausbeute: 2,4 g (60%) gelber Feststoff

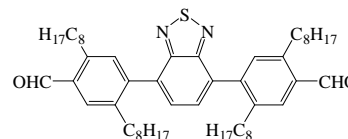
*Variante B:* Mg (0,53 g; 22 mmol), 2-(4-Bromphenyl)-1,3-dioxan (**20**) (4,86 g; 20 mmol);  $\text{ZnBr}_2$  (5,25 g; 23,3 mmol); 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (1,5 g; 5,1 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (200 mg; 3,5 mol%), 70 ml Toluol Gesamtmenge; 7 h; säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Chloroform)

Ausbeute: 1,2 g (65 %) gelber Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 7.82 (s, 2H, btd-H), 8.00 (d,  $^3J$  = 8,5 Hz, 4H ph-H<sup>1</sup>, 8.11 (d,  $^3J$  = 8,5 Hz, 4H, ph-H2, 10.06 (s, 2H, -CHO);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 128.56 (btd, C-ph), 129.86 (ph, C2), 129.89 (btd, C-H), 133.05 (ph, C3), 136.22 (ph, C4), 142.87 (ph, C1), 153.83 (btd, C=N), 191.48 (-CHO); **MS** (EI):  $m/z$  344,0 ( $\text{M}^+$ ); **Elementaranalyse** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ; 344,39 g/mol) *ber.*: C: 69,75; H: 3,51; N: 8,13; S: 9,31; *gef.*: C: 69,05; H: 3,71; N: 7,94; S: 9,14 **UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 307 (37700), 379 (22300); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3048, 2848, 1698, 1604, 1553, 1418, 1392, 1213, 1181

*4,7-Bis(4-formyl-2,5-dioctylphenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (M-2)*

*Variante B:* Mg (0,53 g; 22 mmol, 2-(4-Brom-2,5-bis(octyl)phenyl)-[1,3]dioxan (**21**) (9,35 g; 20 mmol); ZnBr<sub>2</sub> (5,25 g; 23,3 mmol); 4,7-Dibrombenzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (1,5 g; 5,1 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>



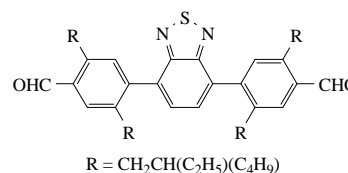
(196 mg; 3 mol%); 70 ml THF Gesamtmenge; 4 h unter Rückfluss, 12 h bei 40° C; säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Methylenchlorid/Hexan 3:1)

Ausbeute: 2,78 g (70%) hellgelber Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.81-0.87 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1.09-1.67 (m, 48H, -CH<sub>2</sub>-), 2.52 (t, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 4H, ph-CH<sub>2</sub>), 3.06 (t, <sup>3</sup>J = 7,8 Hz, 4H, ph-CH<sub>2</sub>), 7.30 (s, 2H, ph (C6-H)), 7.60 (s, 2H, ph (C3-H)), 7.89 (s, 2H, btd (C-H)), 10.38 (s, 2H, -CHO); <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14.06, 14.10, 22.58, 22.62, 29.05, 29.17, 29.22, 29.27, 29.40, 29.64, 30.78, 31.74, 31.83, 32.11, 32.47, 32.93 (alkyl-C), 128.90 (btd, C-H), 132.07, 133.04, 133.58, 133.79, 139.65, 142.32 (ph, C5), 142.98 (ph, C1), 153.78 (btd, C=N), 192.04 (-CHO); MS (EI): m/z 792,3 (M<sup>+</sup>); Elementaranalyse (C<sub>52</sub>H<sub>76</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 793,24g/mol) ber: C: 78,74; H: 9,66; N: 3,53; S: 4,04; gef: C: 78,65; H: 9,72; N: 3,30; S: 3,90; UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 280 (23200), 303 (20300), 317 (19200), 351 (9800); IR (KBr): ν̄ (cm<sup>-1</sup>) = 2953, 2919, 2850, 1689, 1606, 1465, 1402, 1209

*4,7-Bis(4-formyl-2,5-di(2-ethylhexyl)phenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (M-3)*

*Variante A:* 4,7-Dibrombenzo[1,2,5]thia-diazol (**1**) (1,0 g; 3,4 mmol), 4-Formyl-2,5-bis(2-ethylhexyl)-phenylboronsäure-pinakolester (**28**) (3,4 g; 7,4 mmol),



20 ml Toluol, 10 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (198 mg; 5 mol%), 2 Tropfen Aliquat 336, 48 h (pro Tag 10 Stunden bei 110° C sowie 14 Stunden bei 70° C); Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Toluol)

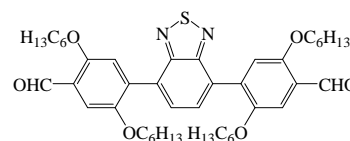
Ausbeute: 2,0 g (70%) hellgelbes Öl

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.54-1.69 (m, 60H, -CH-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub>), 2.55 (d, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 4H, ph-CH<sub>2</sub>-), 3.01 (d, <sup>3</sup>J = 7,1 Hz, 4H, ph-CH<sub>2</sub>-), 7.28 (s, 2H, ph(C6-H)), 7.63 (s, 2H, ph(C3-H)), 7.87 (s, 2H, btd(C-H)), 10.42 (s, 2H, -CHO); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 10.43, 10.52, 13.73, 13.77, 22.74, 23.01, 25.53, 25.62, 25.63, 28.57,

28.68, 32.29, 32.36, 36.07, 37.42, 40.37, 42.01 (alkyl-C), 129.14 (btd, C-H), 132.35, 133.76, 134.03, 134.32, 138.95, 141.92, 142.65 (ph, C1), 153.82 (btd, C=N), 191.73 (-CHO); **MS** (EI):  $m/z$  792,3 ( $M^+$ ); **Elementaranalyse** ( $C_{52}H_{76}N_2O_2S$ ; 793,24 g/mol) *ber.*: C: 78,74; H: 9,66; N: 3,53; S: 4,04; *gef.*: C: 78,66; H: 9,06; N: 3,39; S: 3,79; **UV/VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda/nm$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ): 283 (25700), 303 (22500), 317 (21200), 354 (11000); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2957, 2925, 2871, 2857, 1689, 1605, 1459, 1399, 1378, 1221

#### 4,7-Bis(4-formyl-2,5-dihexyloxy-phenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**M-4**)

*Variante B:* Mg (365 mg; 15 mmol), 2-(4-Brom-2,5-bis(hexyloxy)phenyl)-[1,3]dioxan (**23**) (6,0 g; 13,5 mmol); ZnBr<sub>2</sub> (3,4g; 15 mmol); 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol



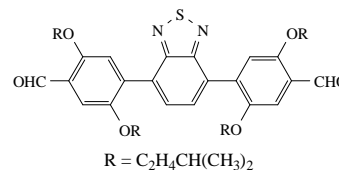
(**1**) (1,5 g; 5,1 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (196 mg; 3,5 mol%); 55 ml THF Gesamtmenge; 5 h; 15 ml 2 M Salzsäure; 1 h; Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Methylenchlorid/Hexan 9:1)

Ausbeute: 2,05g (54%) gelber Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta/ppm$  = 0.82-0.94 (m, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1.18-1.88 (m, 32H, -CH<sub>2</sub>-), 3.99 (t, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 4.09 (t, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 7.32 (s, 2H, ph(C6-H)), 7.52 (s, 2H, ph(C3-H)), 7.82 (s, 2H, btd(C-H)), 10.56 (s, 2H, -CHO); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta/ppm$  = 13.90, 13.98, 22.47, 22.55, 25.52, 25.72, 28.93, 29.15, 31.28, 31.50 (alkyl-C), 69.14 (-O-CH<sub>2</sub>-), 69.28 (-O-CH<sub>2</sub>-), 110.66 (ph, C6), 116.94 (ph, C3), 124.99 (ph, C4), 129.82 (btd, C-H), 130.30 (btd, C-ph), 134.02 (ph, C1), 150.65 (ph, C2), 153.79 (btd, C=N), 155.79 (ph, C5), 189.34 (-CHO); **MS** (EI):  $m/z$  744,3 ( $M^+$ ); **Elementaranalyse** ( $C_{44}H_{60}N_2O_6S$ ; 745,02 g/mol) *ber.*: C: 70,93; H: 8,12; N: 3,76; S: 4,30; *gef.*: C: 70,95; H: 8,11; N: 3,57; S: 4,19 **UV/VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda/nm$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ): 318 (22000), 396 (14000); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2957, 2927, 2885, 1684, 1612, 1496, 1424, 1387, 1215, 1192

*4,7-Bis(4-formyl-2,5-diisopentyloxy-phenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (M-5)*

**Variante A:** 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (0,8 g; 2,7 mmol), 4-Formyl-2,5-bis(isopentyloxy)phenylboronsäure (**29**) (2,0 g; 6,2 mmol), 20 ml Toluol, 15 ml



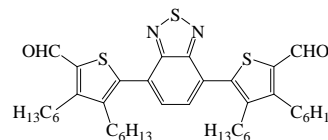
2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, 1 Tropfen Aliquat 336; Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (101 mg; 3 mol%), 48 Stunden (pro Tag 10 Stunden bei 110° C sowie 14 Stunden bei 70 °C); 20 ml 2 M HCl, Raumtemperatur, 12 Stunden; Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Methylenchlorid)

Ausbeute: 0,84 g (45%) gelbes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.73 (d, <sup>3</sup>J = 6,3 Hz, 12H, -CH<sub>3</sub>), 0.91 (d, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz, 12H, -CH<sub>3</sub>), 1.38-1.85 (m, 12H, -CH-, -CH<sub>2</sub>-), 3.95 (t, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 4.05 (t, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-), 7.25 (s, 2H, ph(C6-H)), 7.45 (s, 2H, ph(C3-H)), 7.75 (s, 2H, btd(C-H)), 10.47 (s, 2H, -CHO); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 22.46, 22.55, 25.02, 25.14, 37.78, 37.87 (alkyl-C), 67.67(-O-CH<sub>2</sub>), 110.60 (ph, C6), 116.88 (ph, C3), 124.95 (ph, C4), 129.79 (btd, C-H), 130.29 (btd, C-ph), 134.00 (ph, C1), 150.66 150.65 (ph, C2), 153.77 (btd, C=N), 155.75 ph, C5), 189.35 (-CHO); **MS** (EI): m/z 688,3 (M<sup>+</sup>); **Elementaranalyse** (C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S; 688,92 g/mol) *ber.*: C: 69,74; H: 7,61; N: 4,07; S: 4,65; *gef.*: C: 69,93; H: 7,56; N: 3,87; S: 4,54; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 318 (23400), 392 (15100); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2952, 2928, 2869, 2856, 1679, 1607, 1466, 1419, 1382, 1208, 1012

*4,7-Bis(5-formyl-3,4-dihexylthiophen-2-yl)benzo[1,2,5]thiadiazol (M-6)*

**Variante A:** 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (1,0 g; 3,4 mmol), 5-Formyl-3,4-dihexylthiophen-2-boronsäure (**30**) (4,1 g), 45 ml Toluol, 20 ml 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, ,



Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (190 mg; 5 mol%), 1 Tropfen Aliquat 336; 36 Stunden (24 Stunden bei 110° C sowie 12 Stunden bei 70° C); 25 ml 2 M HCl, Raumtemperatur, 12 Stunden; Säulenchromatographie (Kieselgel 60, Chloroform/Ethylacetat 10:1)

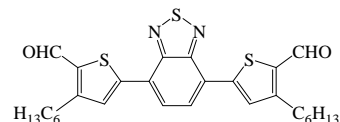
Ausbeute: 1,2 g (51 %) gelb-oranges Öl

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.78 (t, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz; 6H, -CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J = 3,3 Hz; 6H, -CH<sub>3</sub>), 1.11-1.16 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>-), 1.36-1.76 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 2.62 (t, <sup>3</sup>J = 8 Hz; 4H, ar-CH<sub>2</sub>-), 3.00 (t, <sup>3</sup>J = 8,2 Hz; 4H, ar-CH<sub>2</sub>-), 7.73 (s, 2H, btd(C-H)), 10.13 (s, 2H, -CHO);

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 13.90, 14.02, 22.35, 22.57, 27.37, 27.62, 29.12, 29.54, 30.31, 31.21, 31.53, 32.56 (alkyl-C), 128.21 (btd, C-H), 130.02 (btd, C-ph), 138.39 (ar, C3), 142.08 (ar, C5), 143.10 (ar, C2), 152.19 (ar, C4), 153.56 (btd, C=N), 182.43 (-CHO); **MS** (EI):  $m/z$  692,5 ( $\text{M}^+$ ); **Elementaranalyse** ( $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ ; 693,08 g/mol) *ber*: C: 69,32; H: 8,14; N: 4,04; S: 13,88; *gef*: C: 69,10; H: 7,23; N: 4,01; S: 13,72; **UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 311 (27000), 318 (26100) 390 (12100); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2955, 2924, 2855, 1772, 1657, 1442, 1398, 1332, 1232

#### 4,7-Bis(5-formyl-4-hexylthiophen-2-yl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**M-7**)

*Variante A*: 4,7-Dibrom-benzo[1,2,5]thiadiazol (**1**) (0,83 g; 2,8 mmol), 5-Formyl-3-hexylthiophen-2-boronsäurepinakol-ester (**31**) (2,9 g), 25 ml Toluol, 15 ml 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung,



$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (160 mg; 5 mol%), 1 Tropfen Aliquat 336; 28 Stunden (16 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  sowie 12 Stunden bei  $70^\circ\text{C}$ ); 25 ml 2 M HCl, Raumtemperatur, 12 Stunden; Aufarbeitung siehe oben, Säulenchromatographie in Methylenchlorid/Hexan 5:1

Ausbeute: 0,65 g (45 %) roter Feststoff

**$^1\text{H}$ -NMR** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.90 (t,  $^3J$  = 6,9 Hz, 6H, - $\text{CH}_3$ ), 1.32-1.80 (m, 16H, - $\text{CH}_2$ -), 3.03 (t,  $^3J$  = 7,7 Hz, 4H, ar- $\text{CH}_2$ -), 7.96 (s, 2H, btd(C-H)), 8.06 (s, 2H, ar), 10.10 (s, 2H, -CHO);  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 14.03, 22.54, 28.66, 29.02, 31.44, 31.56 (alkyl-C), 126.34 (ar, C3), 126.80 (btd, C-H), 131.19 (btd, C-ph), 138.11 (ar, C5), 146.66 (ar, C2), 152.33 (ar, C4), 153.29 (btd, C=N), 182.13 (-CHO); **MS** (EI):  $m/z$  524,3 ( $\text{M}^+$ ); **Elementaranalyse** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ ; 524,76 g/mol) *ber*: C: 64,09; H: 6,15; N: 5,34; S: 18,33; *gef*: C: 63,97; H: 5,88; N: 5,32; S: 18,25; **UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 331 (20300), 452 (23100); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3092, 3054, 2952, 2923, 2853, 1726, 1647, 1433, 1221, 1172

Die Synthesen der Co-Monomere 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis(diethylphosphonat)<sup>[120]</sup> (**M-8**), 3,4-Dihexyl-2,5-bis(methylen-diethylphosphonat)thiophen<sup>[121]</sup> (**M-9**) und 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril<sup>[122]</sup> (**M-10**) sind bereits ausführlich in der Literatur beschrieben. Die hier durchgeführten dreistufigen Synthesen von (**M-8**) und (**M-10**), ausgehend von Hydrochinon, konnten nachvollzogen werden, während (**M-9**) von Dr. Raja Shahid Ashraf<sup>[170]</sup> zur Verfügung gestellt wurde.

## 4.4 Synthese der Modellverbindungen

### Allgemeine Synthesevorschrift

Das bifunktionelle Dreikern-Monomer wird mit 2,5 – 3 eq. Diethyl-benzylphosphonat in Toluol gelöst. In der Siedehitze gibt man portionsweise 4 eq. Kalium-*tert*-butylat (KtB) hinzu und rührt für zwei Stunden bei dieser Temperatur. Der Ansatz wird auf Raumtemperatur abgekühlt, mit Wasser versetzt und 30 Minuten gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen mit verdünnter Salzsäure, Wasser sowie einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wird abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig Methylenchlorid aufgenommen. Die Reinigung erfolgt über präparative Dünnschichtchromatographie (PLC). Trägermaterial ist dabei Kieselgel 60.

### 4,7-Bis(2,5-dioctyl-4-styrylphenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**Mo-1**)

#### 4,7-Bis(4-formyl-2,5-

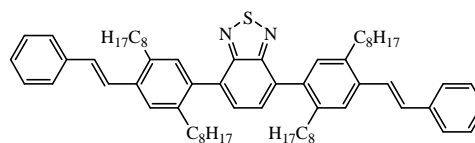
#### dioctylphenyl)benzo[1,2,5]-thiadiazol (**M-2**)

(301 mg; 0,38 mmol), Diethyl-

benzylphosphonat (256 mg; 1,1 mmol), KtB

(210 mg; 1,87 mmol), 8 ml Toluol, 2 Stunden; PLC (Methylenchlorid/Hexan 3:1)

Ausbeute: 250 mg (70%) orange-rotes Öl



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.86 (t, <sup>3</sup>J = 6,5 Hz, 12 H), 1.13-1.68 (m, 48H), 2.54 (t, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 4H), 2.81 (t, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz, 4H), 7.09-7.66 (m, 20H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14.08, 22.62, 22.65, 29.12, 29.27, 29.44, 29.68, 31.23, 31.82, 31.90, 33.17, 33.37, 126.34, 126.59, 126.66, 127.57, 130.17, 131.67, 134.22, 136.03, 136.44, 137.87, 138.09, 139.02, 154.41; **MS** (EI): m/z 940,5 (M<sup>+</sup>); **Elementaranalyse** (C<sub>66</sub>H<sub>88</sub>N<sub>2</sub>S; 941,48 g/mol) ber: C: 84,20; H: 9,42; N: 2,98; S: 3,41; gef: C: 83,89; H: 8,66;

N: 2,80; S: 3,05; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 309 (48300), 378(11200); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3027, 2954, 2920, 2851, 1579, 1464, 1263, 960

*4,7-Bis(2,5-dihexyloxy-4-styrylphenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (Mo-2)*

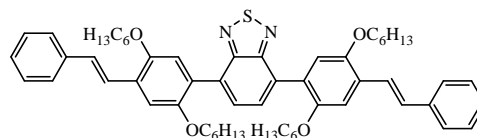
4,7-Bis(4-formyl-2,5-dihexyloxy-phenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**M-4**) (148 mg;

0,20 mmol); Diethyl-benzylphosphonat (141 mg;

0,61 mmol), K<sub>2</sub>B (100 mg; 0,89 mmol), 5 ml Toluol, 2 Stunden;

PLC (Methylenchlorid/Hexan 3:1)

Ausbeute: 133 mg (75%) roter Feststoff



**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.83 (t, <sup>3</sup>J = 6,25 Hz, 6H), 0.93 (t, <sup>3</sup>J = 6,25 Hz, 6H), 1.21 – 1.94 (m, 32 H), 3.99 – 4.08 (m, 8H), 7.19-7.61 (m, 18H), 7.82 (s, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm}$  = 13.96, 14.01, 22.52, 22.63, 25.63, 25.92, 29.25, 29.43, 31.39, 31.62, 69.54, 69.60, 111.37, 116.64, 123.64, 126.59, 127.04, 127.46, 127.53, 128.64, 129.30, 129.76, 130.47, 137.97, 150.79, 150.86, 154.28; **MS** (EI): m/z 892,5 (M<sup>+</sup>); **Elementaranalyse** (C<sub>58</sub>H<sub>72</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S; 893,27 g/mol) ber: C: 77,99; H: 8,12; N: 3,14; S: 3,59; gef: C: 77,89; H: 7,62; N: 3,18; S: 3,40; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 320 (40100), 420 (16000); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3047, 2923, 2857, 1596, 1503, 1468, 1207

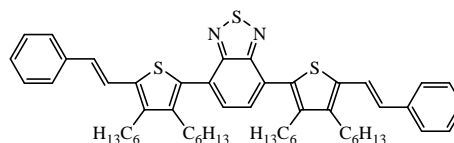
*4,7-Bis(3,4-dihexyl-5-styrylthiophen-2-yl)benzo[1,2,5]thiadiazol (Mo-3)*

4,7-Bis(5-formyl-3,4-dihexylthiophen-2-yl)benzo[1,2,5]thiadiazol (**M-6**) (131 mg; 0,18

mmol); Diethyl-benzylphosphonat (164 mg; 0,72

mmol), K<sub>2</sub>B (110 mg; 0,99 mmol), 4 ml Toluol, 2 Stunden; Ausschütteln mit Chloroform anstelle von Diethylether; PLC (Methylenchlorid/Hexan 2:1)

Ausbeute: 83 mg (55%) dunkelrotes Öl

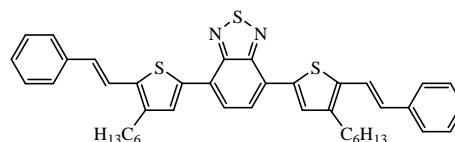


**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.73 (t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz, 6H), 0.85 (t, <sup>3</sup>J = 7,0 Hz, 6H), 1.04-1.59 (m, 32H), 2.54 (t, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 4H), 2.66 (t, <sup>3</sup>J = 8,0 Hz, 4H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J = 16 Hz,

2H), 7.14-7.43 (m, 12H), 7.60 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 13.97, 14.10, 22.47, 22.59, 22.67, 27.54, 28.01, 29.16, 29.30, 29.44, 29.63, 30.32, 30.57, 31.25, 31.36, 31.57, 31.67, 120.48, 126.30, 127.44, 127.96, 128.12, 128.71, 129.75, 130.80, 137.53, 137.97, 141.46, 141.90, 154.26; **MS** (EI):  $m/z$  840,5 ( $\text{M}^+$ ); **Elementaranalyse** ( $\text{C}_{54}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{S}_3$ ; 841,33 g/mol) *ber.*: C: 77,09; H: 8,15; N: 3,33; S: 11,43; *gef.*: C: 76,83; H: 7,79 ; N: 3,46 ; S: 10,18; **UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 351 (37200), 464 (12400); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3058, 3028, 2954, 2924, 2854, 1661, 1598, 1461, 946

*4,7-Bis(4-hexyl-5-styrylthiophen-2-yl)benzo[1,2,5]thiadiazol (Mo-4)*

4,7-Bis(5-formyl-4-hexylthiophen-2-yl)benzo-  
[1,2,5]thiadiazol (**M-7**) (31 mg; 0,06 mmol);  
Diethyl-benzylphosphonat (61 mg; 0,27 mmol),



K<sub>2</sub>B (54 mg; 0,48 mmol), 3 ml Toluol, 2 Stunden; Ausschütteln mit Chloroform anstelle von Diethylether; PLC (Methylenchlorid/Hexan 2:1)

Ausbeute: 24 mg (60 %) blaugrüner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 0.82 (t,  $^3J$  = 7,0 Hz, 6H), 1.18-1.67 (m, 16H), 2.71 (t,  $^3J$  = 7,8 Hz, 4H), 6.95 (d,  $^3J$  = 16 Hz, 2H), 7.18-7.44 (m, 12H), 7.73 (s, 2H), 7.88 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta/\text{ppm}$  = 14.08, 22.63, 28.63, 29.15, 30.99, 31.72, 119.99, 125.33, 125.57, 126.36, 127.59, 128.49, 128.74, 130.51, 136.47, 137.36, 138.07, 142.54, 152.65; **MS**:  $m/z$  672,4 ( $\text{M}^+$ ); **Elementaranalyse** ( $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_3$ ; 673,01 g/mol) *ber.*: C: 74,95; H: 6,59; N: 4,16; S: 14,29; *gef.*: C: 74,81 ; H: 6,15 ; N: 4,07 ; S: 13,94 ; **UV/VIS** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/(\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$ ): 375 (19300), 523 (15600); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3053, 3021, 2954, 2925, 2856, 1653, 1595, 1485, 1461, 1189



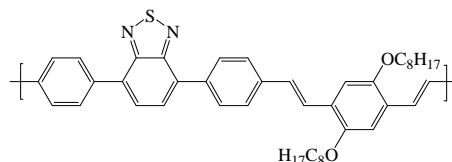
## 4.5 Synthese der Polymere

### *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polymere über HWE-Polykondensation*

In frisch ketyliertem Toluol werden unter Argonathmosphäre 1 eq. Dialdehyd-Monomer (**M-1** – **M-7**) und 1 eq. Diphosphonat-Monomer (**M-8**, **M-9**) gelöst und auf 110°C erhitzt. Bei dieser Temperatur gibt man portionsweise 4 eq. Kalium-*tert.*-butylat (KtB) hinzu, rührt das Reaktionsgemisch für drei Stunden in der Siedehitze und lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Um die Aufarbeitung zu erleichtern wird der Ansatz mit Toluol verdünnt und nach Zugabe der gleichen Menge einer 0,2 M Salzsäure-Lösung für 15 Minuten gerührt. Man trennt die Phasen über einen Scheidetrichter und wäscht die organische Phase mit Wasser pH-neutral. Anschließend wird die Polymer-Lösung azeotrop am Wasserabscheider getrocknet, heiß filtriert, im Vakuum konzentriert und aus kaltem Methanol gefällt (Bei Bedarf wird das Toluol komplett abgezogen, das Polymer in einem anderen Lösungsmittel (wird bei den jeweiligen Polymeren genannt) gelöst und dann gefällt). Der Feststoff wird filtriert, zur Abtrennung der niedermolekularen Bestandteile in wenig THF aufgenommen und in einem Gemisch aus Methanol und Diethylether erneut ausgefällt.

**P-1:** Poly{1,4-phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-phenylen-vinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-vinylen}

4,7-Bis(4-formyl-phenyl)benzo[1,2,5]thiadiazol  
(**M-1**) (350 mg; 1,02 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-  
xylylenbis-(diethylphosphonat) (**M-8**) (645 mg;



1,02 mmol), KtB (458 mg, 4,08 mmol), 35 ml Toluol; 3 h unter Rückfluss;

Aufarbeitung: 50 ml Toluol, 50 ml 0,2 M HCl; aus 200 ml Methanol ausfällen

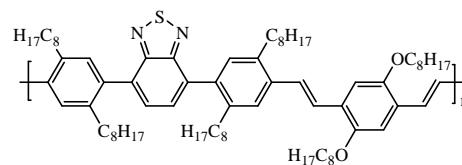
Ausbeute: 512 mg (75 %) roter unlöslicher Feststoff

**Elementaranalyse** (C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 670,95 g/mol) *ber.*: C: 78,77; H: 7,51; N: 4,18; S: 4,78; *gef.*: C: 75,77; H: 7,50; N: 3,67; S: 4,45; **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2922, 2851, 1472, 1418, 1201, 1025

**P-2:** Poly{1,4-(2,5-dioctyl)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-dioctyl)-phenylen-vinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-vinylen}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-

dioctylphenyl)benzo[1,2,5]thia-diazol (**M-2**) (532 mg; 0,67 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis-(diethylphosphonat) (**M-8**) (426 mg; 0,67 mmol),



KtB (301 mg, 2,68 mmol), 15 ml Toluol, 3 h unter Rückfluss;

Aufarbeitung: 20 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; aus 300 ml Methanol ausfällen; in THF aufnehmen, aus 300 ml Diethylether/Methanol (3:1) ausfällen

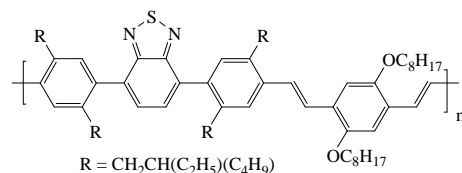
Ausbeute: 530 mg (70 %) gelbes Pulver

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.88-0.92 (m, 18H), 1.16-1.97 (m, 72H), 2.39-2.92 (m, 8H), 4.17 (m, 4H), 7.24-7.71 (m, 12H); <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.85, 22.67, 26.35, 29.14, 29.24, 29.36, 29.49, 29.62, 29.75, 31.20, 31.43, 31.80, 31.89, 33.30, 69.55, 111.27, 125.20, 126.37, 126.64, 127.14, 129.19, 131.73, 134.16, 136.53, 138.01, 139.24, 151.24, 154.46; GPC (THF):  $\overline{M}_n$  = 25800 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 87200 g/mol; D = 3,3; P<sub>n</sub> = 23; **Elementaranalyse** (C<sub>76</sub>H<sub>114</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 1119,80 g/mol) ber: C: 81,52; H: 10,26; N: 2,50; S: 2,86; gef: C: 78,10; H: 10,56; N: 2,30; S: 2,50; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 317,5 (30200), 410,0 (44300); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955, 2923, 2854, 1465, 1203

**P-3:** Poly{1,4-(2,5-di(2-ethylhexyl))phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-di(2-ethylhexyl))-phenylen-vinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-vinylen}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-di(2-ethylhexylphenyl)-

benzo-[1,2,5]-thiadiazol (**M-3**) (950 mg; 1,2 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis(diethylphosphonat) (**M-8**) (760 mg; 1,2 mmol), KtB (537 mg, 4,8 mmol), 35 ml Toluol, 3 h unter Rückfluss;



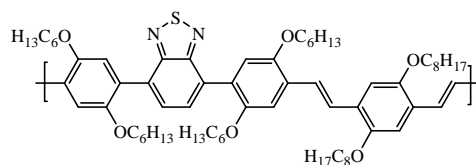
Aufarbeitung: 40 ml Toluol, 50 ml 0,2 M HCl; aus 500 ml Methanol ausfällen; filtrieren, 12 h mit heißem Methanol extrahieren

Ausbeute: 967 mg (72 %) gelber amorpher Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.59-1.94 (m, 90H), 2.47-2.72 (m, 8H), 4.12 (m, 4H), 7.17-7.51 (m, 12H); **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 10.83, 11.07, 15.25, 22.68, 22.83, 23.12, 25.62, 25.88, 26.31, 28.70, 28.86, 29.34, 29.48, 29.66, 31.91, 32.58, 32.68, 37.69, 37.91, 40.51, 40.79, 69.65, 110.73, 124.63, 126.59, 127.44, 127.83, 129.31, 133.12, 134.60, 136.44, 136.68, 136.93, 137.97, 151.22, 154.40; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n$  = 27500 g/mol  $\overline{M}_w$  = 47000 g/mol; D = 1,7; P<sub>n</sub> = 24; **Elementaranalyse** (C<sub>76</sub>H<sub>114</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S; 1119,80 g/mol) *ber*: C: 81,52; H: 10,26; N: 2,50; S: 2,86; *gef*: C: 81,25; H: 10,26; N: 2,47; S: 2,74; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 318 (23300), 414 (34000); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2957, 2924, 2857, 1460, 1201

**P-4:** Poly{1,4-(2,5-dihexyloxy)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-dihexyloxy)-phenylen-vinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-vinylen}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-dihexyloxy-phenyl)benzo-[1,2,5]thiadiazol (**M-4**) (500 mg; 0,67 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-bis-diethylphosphonat (**M-8**) (426 mg; 0,67 mmol), K<sub>2</sub>B (301 mg, 2,68



mmol), 15 ml Toluol, 3 h unter Rückfluss;

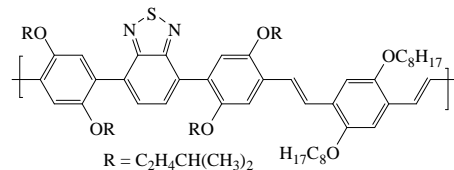
Aufarbeitung: 20 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; aus 170 ml Methanol ausfällen; in Chloroform aufnehmen, aus 200 ml Diethylether/Methanol (2:1) ausfällen

Ausbeute: 535 mg (75 %) roter Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.88-0.95 (m, 18H), 1.26-1.97 (m, 56H), 4.07-4.16 (m, 12H), 7.01 ppm (d, 2H), 7.18-7.86 (m, 10H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.85, 22.54, 22.61, 25.58, 25.68, 25.93, 26.20, 26.32, 29.21, 29.30, 29.37, 29.49, 31.44, 31.68, 31.84, 69.51, 69.58, 110.52, 110.75, 116.75, 123.35, 124.01, 126.88, 127.32, 127.97, 129.66, 130.49, 150.63, 150.96, 151.20, 154.29; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n$  = 6700;  $\overline{M}_w$  = 10400; D = 1,6; P<sub>n</sub> = 6; **Elementaranalyse** (C<sub>68</sub>H<sub>98</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S; 1071,58 g/mol) *ber*: C: 76,22; H: 9,22; N: 2,61; S: 2,99; *gef*: C: 74,31; H: 9,31; N: 2,48; S: 2,62; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 318 (21600), 455 (35200); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3059, 2954, 2925, 2856, 1503, 1468, 1418, 1203

**P-5:** Poly{1,4-(2,5-diisopentyloxy)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-diisopentyloxy)-phenylen-vinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-vinylen}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-diisopentyloxyphenyl)-benzo-[1,2,5]thiadiazol (**M-5**) (413 mg; 0,6 mmol),  
2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis-(diethylphosphonat) (**M-8**) (380 mg; 0,6 mmol),  
K<sub>2</sub>B (270 mg, 2,4 mmol), 15 ml Toluol, 3 h;



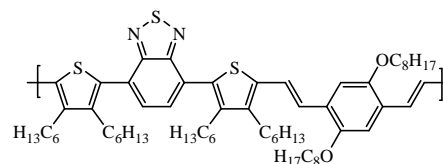
Aufarbeitung: 30 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; aus 250 ml Methanol ausfällen, in Methylenchlorid lösen, aus 200 ml Hexan ausfällen

Ausbeute: 410 mg (67%) rotes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.88-1.97 (m, 66H), 4.03-4.21 (m, 12H), 7.30-7.85 (m, 12H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 13.85, 22.29, 22.49, 22.66, 25.04, 25.41, 26.26, 29.34, 29.45, 29.58, 31.89, 38.11, 38.24, 67.90, 67.98, 69.44, 110.36, 110.68, 116.66, 123.24, 123.82, 126.90, 127.26, 129.64, 130.51, 150.63, 150.96, 151.14, 154.27; **GPC** (CHCl<sub>3</sub>):  $\overline{M}_n$  = 9800 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 26800 g/mol; D = 2,7; P<sub>n</sub> = 9; **Elementaranalyse** (C<sub>64</sub>H<sub>90</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S; 1015,47 g/mol) ber: C: 75,70; H: 8,93; N: 2,76; S: 3,16; gef: C: 74,91; H: 7,34; N: 2,59; S: 3,02; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 318 (22300), 457 (40271); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3062, 2954, 2926, 2868, 1503, 1468, 1417, 1199

**P-6:** Poly{2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-vinylen-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-vinylen}

4,7-Bis(5-formyl-3,4-dihexyl-thien-2-yl)benzo[1,2,5]-thiadiazol (**M-6**) (347 mg; 0,5 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis(diethylphosphonat) (**M-8**) (317,8 mg; 0,5 mmol), K<sub>2</sub>B (225 mg, 2,0 mmol), 15 ml Toluol, 3 h unter Rückfluss;



Aufarbeitung: 30 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; aus 200 ml -20°C kaltes Hexan ausfällen; in THF lösen, aus 170 ml -30°C kaltes Methanol ausfällen

Ausbeute: 349 mg (68 %) dunkelrotes Polymer

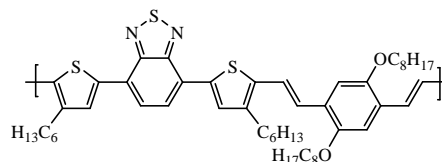
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.78-1.89 (m, 74H), 2.63-2.85 (m, 8H), 4.06 (t, <sup>3</sup>J = 6,4 Hz, 4H), 7.03-7.69 (m, 8H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14.06, 22.46,

22.66, 26.25, 27.65, 28.00, 29.28, 29.42, 29.58, 29.70, 30.58, 31.35, 31.69, 31.80, 69.54, 111.68, 121.45, 123.75, 126.67, 127.99, 129.74, 130.72, 139.13, 141.11, 141.85, 151.22, 154.25; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n = 14700$  g/mol;  $\overline{M}_w = 32500$  g/mol;  $D = 2,2$ ;  $P_n = 14$ ;

**Elementaranalyse** ( $C_{64}H_{94}N_2O_2S_3$ ; 1019.64 g/mol) *ber*: C: 75,39; H: 9,29; N: 2,75; S: 9,43; *gef*: C: 73,64; H: 9,76; N: 2,65; S: 8,85; **UV/VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda/nm$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ): 321 (16300); 425 (34100); 498 (25600) **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2954, 2923, 2854, 1503, 1498, 1461, 1202

**P-7**: Poly{2,5-(3-hexyl)thienyl-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-2,5-(3-hexyl)thienyl-vinyl-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenyl-vinyl}

4,7-Bis(5-formyl-3-hexyl-thien-2-yl)benzo[1,2,5]thia-diazol (**M-7**) (234,1 mg; 0,45 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis-(diethylphosphonat) (**M-8**) (283,1 mg; 0,45



mmol), KtB (202 mg, 1,8 mmol), 9 ml Toluol, 3 h unter Rückfluss;

Aufarbeitung: 25 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; vollständig einengen, in Chloroform lösen; unlöslichen Rückstand abtrennen (130 mg); aus 150 ml Hexan ausfällen; filtrieren, in THF lösen, aus 150 ml Methanol/Wasser (1:1) ausfällen

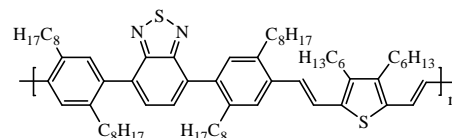
Ausbeute: 145 mg (38 %) blauer Feststoff (löslicher Anteil)

**$^1H$ -NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta/ppm$  = 0.88-1.95 (m, 52H); 2.71-2.97 (m, 4H); 3.92-4.00 (m, 4H); 6.97-7.53 (m, 6H); 7.83 (s, 2H); 8.01 (s, 2H);  **$^{13}C$ -NMR** (62 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta/ppm$  = 14.04, 16.43, 22.65, 26.18, 28.76, 29.40, 29.52, 29.68, 30.46, 30.66, 30.94, 31.42, 31.88, 69.70, 111.93, 124.39, 125.17, 126.81, 128.95, 129.58, 130.75, 136.74, 139.07, 142.26, 151.45, 152.70; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n = 3400$  g/mol;  $\overline{M}_w = 5700$  g/mol;  $D = 1,7$ ;  $P_n = 4$ ; **Elementaranalyse** ( $C_{52}H_{70}N_2O_3S_3$ ; 851,32 g/mol) *ber*: C: 73,56; H: 8,29; N: 3,29; S: 11,30; *gef*: C: 71,57; H: 8,44; N: 3,07; S: 10,80; **UV/VIS** ( $CHCl_3$ ):  $\lambda/nm$  ( $\epsilon/(l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$ ): 321 (10200), 430 (20100), 588 (28300); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2953, 2921, 2853, 1488, 1464, 1228, 1197

**P-8:** Poly{1,4-(2,5-dioctyl)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-dioctyl)phenylen-vinyl-2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-vinyl}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-dioctylphenyl)-

benzo[1,2,5]thia-diazol (**M-2**) (532 mg; 0,67 mmol), 3,4-Dihexyl-2,5-bis-(methylen-diethyl-



phosphonat)thiophen (**M-9**) (371 mg; 0,67 mmol), KtB (301 mg, 2,68 mmol), 15 ml Toluol, 3 h unter Rückfluss;

Aufarbeitung: 20 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; vollständig einengen, in Chloroform lösen, unlöslichen Niederschlag abtrennen (280 mg), aus 250 ml Methanol-Diethylether (2:1) ausfällen

Ausbeute: 130 mg (19%) gelbes Pulver

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.88-1.68 (m, 82H), 2.54-2.84 (m, 12H), 7.23-7.62 (m, 10H); <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 13.84, 22.61, 22.66, 29.21, 29.30, 29.37, 29.44, 29.57, 31.14, 31.30, 31.68, 31.79, 31.88, 33.00, 33.25, 122.00, 125.16, 126.21, 129.20, 131.81, 134.12, 135.47, 135.94, 136.52, 137.94, 139.25, 141.96, 154.40; GPC (THF):  $\overline{M}_n$  = 14000 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 45200 g/mol; D = 3,1; P<sub>n</sub> = 13; Elementaranalyse (C<sub>70</sub>H<sub>104</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>; 1037,72 g/mol) ber: C: 81,02; H: 10,10; N: 2,70; S: 6,18; gef: C: 79,62; H: 9,76; N: 2,59; S: 5,97; UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 302 (22300), 428 (38800); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3020, 2955, 2923, 2854, 1600, 1461, 1377, 1248

**P-9:** Poly{1,4-(2,5-dihexyloxy)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-dihexyloxy)-phenylen-vinyl-2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-vinyl}

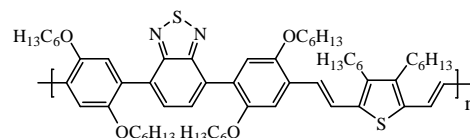
4,7-Bis(4-formyl-2,5-dihexyloxy-phenyl)benzo-

[1,2,5]thiadiazol (**M-4**) (500 mg; 0,67 mmol),

3,4-Dihexyl-2,5-bis-(methylen-diethylphosphonat)-

thiophen (**M-9**) (371 mg; 0,67 mmol), KtB (301

mg, 2,68 mmol), 15 ml Toluol, 3,5 h unter Rückfluss;



Aufarbeitung: 20 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; aus 170 ml Methanol ausfällen; in Chloroform aufnehmen, aus 300 ml Diethylether/Methanol (2:1) bei -50°C ausfällen

Ausbeute: 590 mg (75 %) dunkelrotes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 0.84-1.95 (m, 66H); 2.71 (m, 4H), 4.04-4.11 (m, 8H), 7.24-7.85 (m, 10H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ/ppm = 13.73, 13.84, 22.52, 22.66, 25.63, 25.84, 29.27, 29.46, 29.65, 31.41, 31.62, 31.71, 69.50, 111.82, 116.58, 122.11, 123.07, 126.69, 127.32, 129.62, 130.43, 135.99, 141.98, 150.76, 150.85, 154.29; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n$  = 21300 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 105700 g/mol; D = 4,9; P<sub>n</sub> = 21; **Elementaranalyse** (C<sub>62</sub>H<sub>88</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>; 989,50 g/mol) *ber*: C: 75,26; H: 8,96; N: 2,83; S: 6,48; *gef*: C: 71,66; H: 7,91; N: 2,73; S: 6,10; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 306 (21600), 482 (39200); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3039, 2954, 2927, 2857, 1599, 1466, 1415, 1253, 1205

**P-10:** Poly{2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-vinylen-2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-vinylen}

4,7-Bis(5-formyl-3,4-dihexyl-thien-2-

yl)benzo[1,2,5]-thiadiazol (**M-6**) (488 mg; 0,7

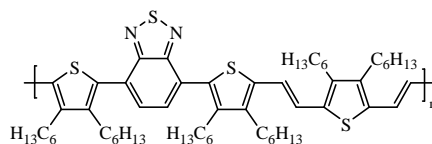
mmol), 3,4-Dihexyl-2,5-bis-(methylen-diethyl-

phosphonat)-thiophen (**M-9**) (389 mg; 0,7 mmol), K<sub>2</sub>B (314 mg, 2,8 mmol), 15 ml Toluol, 3,5 h unter Rückfluss;

Aufarbeitung: 20 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; aus 300 ml Hexan ausfällen; (im Filtrat 270 mg niedermolekulare Bestandteile gelöst), ausgefallenen Feststoff in THF aufnehmen; aus 150 ml Methanol bei -30°C ausfällen

Ausbeute: 200 mg (30%) tiefrotes Polymer

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.82-1.43 (m, 66H), 2.61-2.74 (m, 12H), 7.09 (s, 4H), 7.70 (s, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.97, 14.07, 14.17, 22.46, 22.63, 27.14, 27.49, 27.99, 29.30, 29.44, 30.56, 31.34, 31.61, 119.45, 119.96, 127.90, 129.75, 130.50, 135.08, 138.37, 141.20, 141.78, 142.07, 154.22; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n$  = 18200 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 40400 g/mol; D = 2,2; P<sub>n</sub> = 19; **Elementaranalyse** (C<sub>58</sub>H<sub>84</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; 937,56 g/mol) *ber*: C: 74,30; H: 9,03; N: 2,99; S: 13,68; *gef*: C: 72,77; H: 8,67; N: 2,84; S: 13,02; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 308 (18100), 455 (25500); 523 (25500); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2955, 2924, 2854, 1659, 1461, 1219



**P-11:** Poly{2,5-(3-hexyl)thienyl-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-2,5-(3-hexyl)thienyl-vinyl-2,5-(3,4-dihexyl)thienyl-vinyl}

4,7-Bis(5-formyl-3-hexyl-thien-2-yl)-

benzo[1,2,5]thia-diazol (**M-7**) (263 mg; 0,5 mmol),

3,4-Dihexyl-2,5-bis-(methylen-diethylphosphonat)-

thiophen (**M-9**) (277 mg; 0,5 mmol), K<sub>2</sub>B (225 mg,

2,0 mmol), 15 ml Toluol, 3,5 h unter Rückfluss;

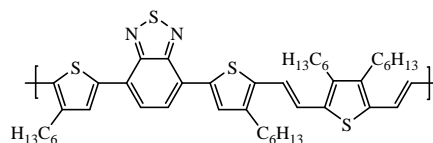
Aufarbeitung: 20 ml Toluol, 20 ml 0,2 M HCl; 105 mg unlöslicher Feststoff; Lösungsmittel einengen, Rückstand in Chloroform lösen; aus 400 ml Hexan ausfällen; in Chloroform lösen; aus 150 ml Methanol bei -30°C ausfällen

Ausbeute: 165 mg (43%) violettes Pulver

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.94-1.72 (m, 44H), 2.65-2.78 (m, 8H), 7.07-7.97 (m, 8H); <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14.17, 22.66, 27.10, 28.60, 29.10, 29.42,

30.65, 30.88, 31.69, 118.48, 119.03, 120.18, 125.22, 130.76, 135.43, 136.27, 138.34, 142.09, 142.36, 152.59; GPC (THF):  $\overline{M}_n$  = 3100 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 5300 g/mol; D = 1,7; P<sub>n</sub> = 4;

**Elementaranalyse** (C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; 769,24 g/mol) *ber*: C: 71,82; H: 7,86; N: 3,64; S: 16,67; *gef*: C: 66,50; H: 7,67; N: 3,17; S: 14,36; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 318 (12300), 456 (14900); 623 (29500); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2956, 2923, 2854, 1654, 1487, 1259, 1015



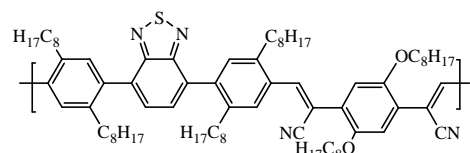


*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Polymere über HWE-Polykondensation*

In einer Mischung aus frisch ketyliertem Toluol und *tert*-Butanol (10:1) werden unter Argonatmosphäre 1 eq. Dialdehyd-Monomer sowie 1 eq. 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril (**M-10**) gelöst und zum Sieden erhitzt. Bei dieser Temperatur gibt man portionsweise Kalium-*tert*.-butylat (KtB) hinzu und rührt das Reaktionsgemisch in der Siedehitze. Ist der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt, wird er mit Toluol verdünnt und mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt. Man wäscht mit Wasser bis das Waschwasser pH-neutral ist und trennt die Phasen am Scheidetrichter. Anschließend wird die Polymer-Lösung azeotrop am Wasserabscheider getrocknet, heiß filtriert, im Vakuum konzentriert und aus Hexan gefällt. Der Rückstand wird filtriert, zur Abtrennung der niedermolekularen Bestandteile in wenig THF aufgenommen aus Methanol erneut gefällt. Der ausgefallene Feststoff wird filtriert und im Vakuum getrocknet.

**P-12:** Poly{1,4-(2,5-dioctyl)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-dioctyl)-phenylen-2-cyanovinyl-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-1-cyanovinyl}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-dioctylphenyl)benzo[1,2,5]-thiadiazol (**M-2**) (501 mg; 0,63 mmol), 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril (**M-10**) (261 mg; 0,63 mmol), KtB (145mg, 1,3 mmol), 8 ml Toluol/*tert*-Butanol (10:1), 3 h unter Rückfluss;



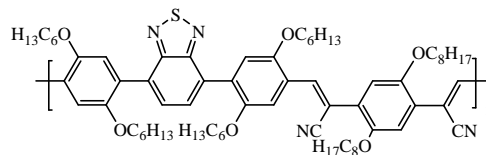
Aufarbeitung: 30 ml Toluol, 5 Tropfen Eisessig; aus 200 ml Hexan ausfällen; in THF aufnehmen, aus 180 ml Methanol ausfällen

Ausbeute: 567 mg (75 %) gelbes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.86-2.73 (m, 98H); 3.83-4.16 (m, 4H); 6.85-8.19 (m, 10H); **<sup>13</sup>C-NMR** (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 14.06, 22.63, 26.15, 29.25, 29.35, 30.98, 31.14, 31.82, 32.43, 33.16, 69.79, 110.54, 114.63, 117.97, 124.96, 129.17, 129.48, 131.47, 133.25, 133.96, 138.71, 139.35, 146.01, 150.67, 154.37; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n$  = 20700 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 40800 g/mol; D = 2,0; P<sub>n</sub> = 18; **Elementaranalyse** (C<sub>78</sub>H<sub>112</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S; 1169,81 g/mol) *ber.*: C: 80,08; H: 9,65; N: 4,79; S: 2,74; *gef.*: C: 78,70; H: 8,80; N: 4,53; S: 2,45; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 317 (28700), 379 (20500); **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2953, 2925, 2853, 2214, 1682, 1503, 1463, 1213

**P-13:** Poly{1,4-(2,5-dihexyloxy)phenylen-benzo[1,2,5]thiadiazol-4,7-diyl-1,4-(2,5-dihexyloxy)-phenylen-2-cyanovinyl-1,4-(2,5-dioctyloxy)phenylen-1-cyanovinyl}

4,7-Bis(4-formyl-2,5-dihexyloxy-phenyl)benzo-[1,2,5]thiadiazol (**M-4**) (304 mg; 0,41 mmol),  
2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril (**M-10**) (168 mg; 0,41 mmol), KtB (93 mg, 0,83 mmol),



12 ml Toluol/*tert*-Butanol (10:1), 2 h unter Rückfluss;

Aufarbeitung: 30 ml Toluol, 5 Tropfen Eisessig; aus 250 ml Hexan ausfällen; in THF aufnehmen, aus 200 ml Methanol ausfällen

Ausbeute: 273 mg (60 %) gelbes Pulver

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 0.81 – 1.83 (m, 74H), 3.91 – 4.13 (m, 12 H), 6.96–8.17 (m, 10H); **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ/ppm = 13.95, 14.07, 22.52, 22.64, 25.66, 25.77, 26.15, 29.29, 31.39, 31.63, 31.85, 68.70, 69.42, 69.93, 107.63, 112.58, 144.45, 115.95, 118.10, 123.65, 127.79, 129.79, 130.00, 141.32, 150.42, 150.72, 151.49, 154.14; **GPC** (THF):  $\overline{M}_n$  = 5700 g/mol;  $\overline{M}_w$  = 14100 g/mol; D = 2,4; P<sub>n</sub> = 5; **Elementaranalyse** (C<sub>70</sub>H<sub>96</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S; 1121,60 g/mol) *ber.*: C: 74,96; H: 8,63; N: 5,00; S: 2,86; *gef.*: C: 73,81; H: 8,69; N: 4,59; S: 2,47; **UV/VIS** (CHCl<sub>3</sub>): λ/nm (ε/(l·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>)): 308 (26200); 415 (15900) **IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2954, 2928, 2858, 2210, 1681, 1504, 1468, 1213

## 5. Zusammenfassung in Thesen

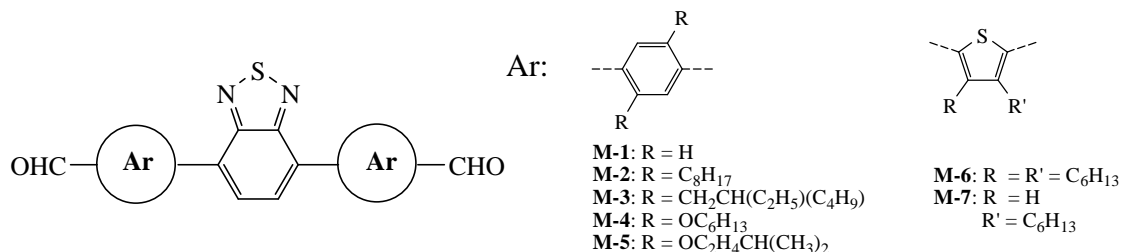
Polymere mit konjugierten Doppelbindungen besitzen aufgrund ihrer Struktur eine außergewöhnliche Kombination von Eigenschaften: die elektronischen und optischen Eigenschaften von Metallen und Halbleitern in Kombination mit den vorteilhaften Verarbeitungsmöglichkeiten und mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Sie zeichnen sich unter anderem durch eine langwellige Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich aus, zeigen nach Dotierung elektrische Leitfähigkeit bzw. Photoleitfähigkeit, sind nach Substitution mit geeigneten Seitengruppen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und filmbildend.

Konjugierte Polymere sind potentiell interessant für die „Molekulare Elektronik“, weltweit wird ihre Verwendung in photovoltaischen Zellen, lichtemittierenden Dioden, Sensoren, Lasern, Feldeffekttransistoren intensiv untersucht.

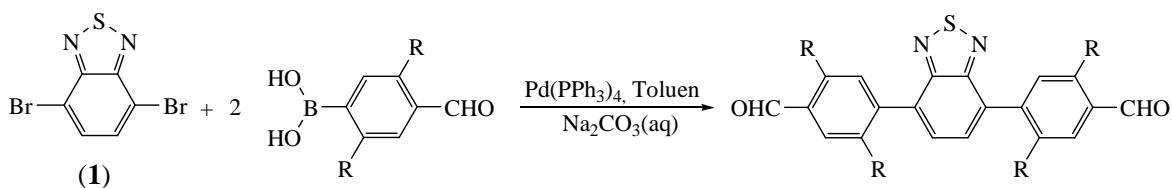
Ziel der Arbeit war es, alternierende Polyarylenvinylene zu synthetisieren und hinsichtlich ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften zu charakterisieren. Es sollten Zusammenhänge zwischen der Primärstruktur der Polymere und den optischen und elektronischen Eigenschaften studiert werden. Durch den Einbau von Donor- und Akzeptor-Strukturgliedern in das Polymerrückgrat kann gezielt Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften ausgeübt werden. Hierzu wurden Polyarylenvinylene synthetisiert, in deren Hauptkette Benzo[1.2.5]thiadiazol als Akzeptorbaustein alternierend mit elektronenreichen alkyl- bzw. alkoxy-substituierten Aromaten verknüpft ist. In die Untersuchungen werden die niedermolekularen Modellverbindungen mit einbezogen. Zur Synthese der Polymere und Modellverbindungen sind die *Horner-Wadsworth-Emmons*-Reaktion (*HWE*-Reaktion) und die *Knoevenagel*-Kondensation geeignet.

Im Folgenden sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit in Thesen zusammengefasst:

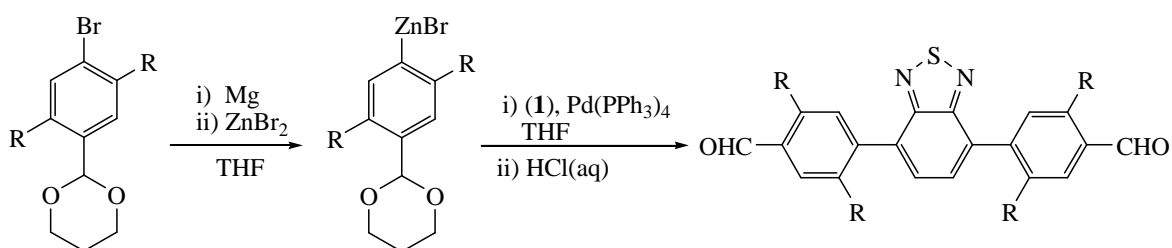
1. Die Monomere **M-1** – **M-7** können aus 4,7-Dibrombenzothiadiazol (**1**) dargestellt werden. Sie sind mit zwei Aldehydgruppen funktionalisiert und können in Polykondensationsreaktionen nach *HWE* und *Knoevenagel* umgesetzt werden.



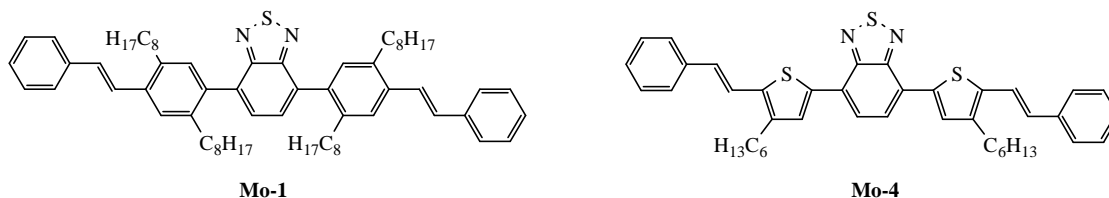
2. Die Darstellung der Monomerverbindungen **M-1**, **M-3**, **M-5**, **M-6**, **M-7** gelingt unter Bedingungen der *Suzuki*-Reaktion aus (**1**) und einer entsprechenden Formylarylenboronsäure in guten Ausbeuten bis zu 70%.



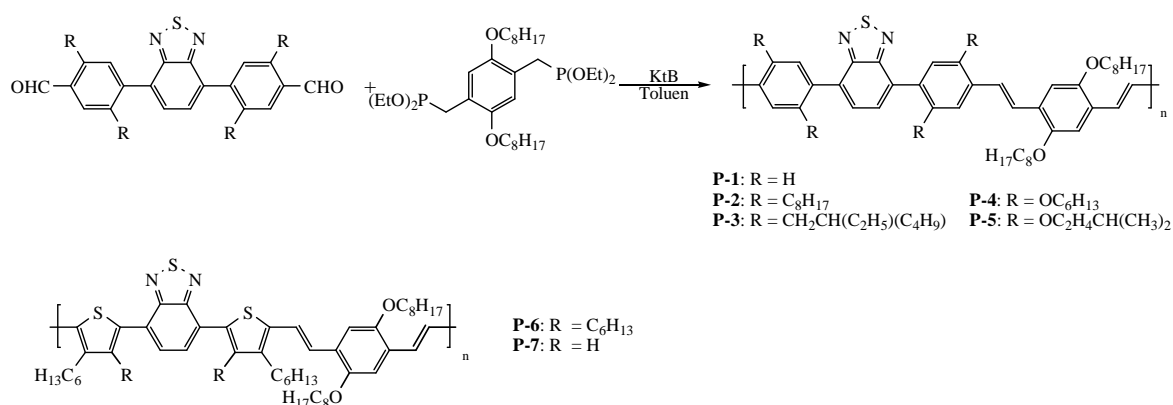
3. Über eine alternative Syntheseroute können die Monomerverbindungen **M-1**, **M-2**, **M-4** erhalten werden. Sie werden durch *Negishi*-Kupplung von (**1**) und einem entsprechenden Zinkorganyl in Ausbeuten bis zu 70% synthetisiert. Gegenüber der *Suzuki*-Reaktion besitzt diese Route den Vorteil, dass die aufwendige Darstellung und Reinigung der Phenylboronsäuren nicht erforderlich ist. Die Darstellung der thiophenhaltigen Monomere **M-6** und **M-7** ist über die *Negishi*-Kupplung nicht möglich.



4. Die Modellverbindungen **Mo-1** – **Mo-4** können über *HWE*-Reaktion ausgewählter Dialdehyd-Monomere mit Diethyl-benzylphosphonat dargestellt werden. Ihre Absorptionsmaxima in Lösung liegen im Bereich zwischen 378 nm (**Mo-1**) und 523 nm (**Mo-4**).

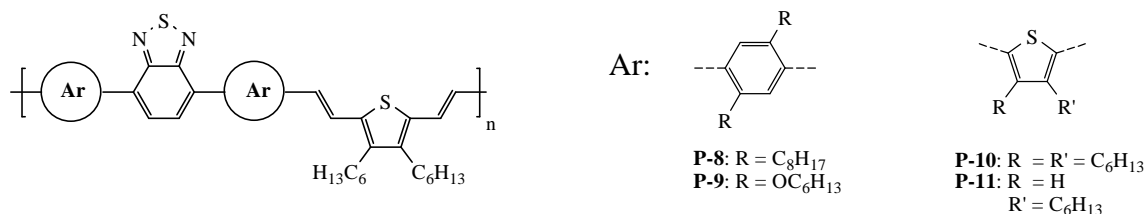


5. Die Dialdehyd-Monomere **M-1** – **M-7** lassen sich unter Standardbedingungen der *HWE*-Reaktion mit 2,5-Dioctyloxy-p-xylylenbis(diethylphosphonat) zu den Polyarylenvinylenen **P-1** – **P-7** in guten Ausbeuten umsetzen. Für eine ausreichende Löslichkeit sind löslichkeitsvermittelnde Alkyl- bzw. Alkoxy-Seitenketten notwendig. Polymer **P-1** ist unlöslich. Bei der Darstellung von **P-7** konnte eine lösliche Fraktion mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 4 isoliert werden. Der höhermolekulare Anteil des Polymers ist unlöslich.



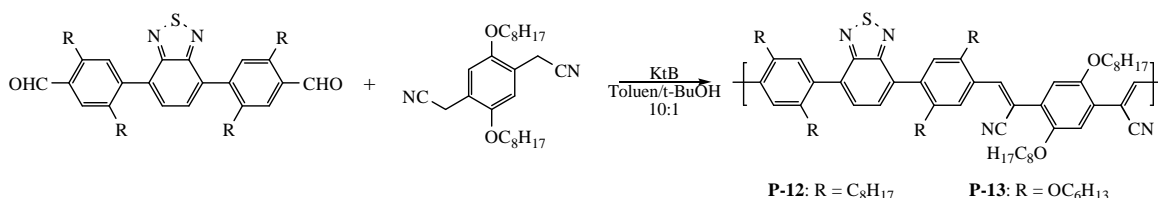
6. Für diese Reihe besitzt **P-2** in Lösung das kurzwelligste Absorptionsmaximum ( $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 44300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), das langwelligste Absorptionsmaximum mit 588 nm ( $\epsilon = 28300 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) ist für **P-7** zu beobachten.

7. Durch Polykondensation ausgewählter Dialdehyd-Monomere mit dem Comonomer 3,4-Dihexyl-2,5-bis-(methylen-diethylphosphonat)-thiophen nach *HWE* wird zusätzlich eine elektronenreiche Thiophen-Einheit in das Polymerrückgrat eingeführt. Die Polymere **P-8** bis **P-11** werden in guten Ausbeuten erhalten.



8. Die Polymere **P-8** – **P-11** besitzen ein langwelligeres Absorptionsmaximum als ihre entsprechenden Analoga aus der Reihe **P-1** – **P-7**. Mit 623 nm zeigt **P-11** das langwelligste Absorptionsmaximum aller in dieser Arbeit dargestellten Polymere.

9. Die Synthese der cyanosubstituierten Polymere **P-12** und **P-13** gelingt durch *Knoevenagel*-Kondensation mit 2,5-Dioctyloxy-p-xylylen-dinitril. Polymer **P-12** besitzt unter den dargestellten Polymeren mit 379 nm das Absorptionsmaximum mit der kürzesten Wellenlänge.



10. Die mittleren Molmassen ( $M_n$ ) der dargestellten Polymere liegen im Bereich zwischen 6.000-27.000 g/mol. Die Uneinheitlichkeit ( $D$ ) der Polymere liegt im Bereich zwischen 1,4 - 3,3.

11. In Tabelle 7 dieser Arbeit sind die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen der Polymerlösungen aufgeführt. Die Stokes-Verschiebungen betragen 5000–7000 cm<sup>-1</sup>. Die Polymere **P-6**, **P-7**, **P-10** und **P-11** zeigen in Lösung keine Fluoreszenz.

12. Die Polymere zeigen in Lösung nur ein geringes Aggregationsverhalten bei der Zugabe von Methanol (Nichtlöser). Das Absorptionsspektrum bei hoher Methanolkonzentration nähert sich dem Absorptionsspektrum im Film an.

- 13.** Die Polymere **P-2** – **P-13** können durch spin-coating einer Chlorbenzol-Lösung zu dünnen transparenten Filmen verarbeitet werden.
- 14.** Die Absorptionsmaxima der untersuchten Polymerfilme zeigen keine bzw. nur eine geringe bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den Polymerlösungen. Dies entspricht den Ergebnissen aus den UV/VIS-Messungen der Polymerlösungen bei Zugabe eines Nichtlösers.
- 15.** Die Maxima der Emissionsbanden sind für die Polymerfilme gegenüber den Polymerlösungen hypsochrom verschoben. Die Fluoreszenzquantenausbeute von **P-2** (44%) und **P-3** (49%) im Film ist ungewöhnlich hoch.
- 16.** Die untersuchten Polymere zeigen Photoleitfähigkeit, z.B. **P-6**:  $I_{\text{Ph}} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ ,  $\lambda_{\text{Ph}} = 635 \text{ nm}$  und **P-11**:  $I_{\text{Ph}} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ ,  $\lambda_{\text{Ph}} = 645 \text{ nm}$  bei einer angelegten Spannung  $U = 20 \text{ V}$ . Die langwellige Kante liegt im sichtbaren Bereich des Spektrums.

## 6. Literaturverzeichnis

- (1) (a) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578 - 580. (b) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098 - 1101.
- (2) Scherf, U.; *Top. Curr. Chem.* **1999**; 201; 163 - 222.
- (3) Bunz, U. H. F.; *Chem. Rev.* **2000**; 100; 1605 - 1644.
- (4) (a) Burroughs, J. H.; Bradley, D. C. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; *Nature* **1990**, 347, 539 - 541. (b) Hörhold, H. H.; Müller, A.; Ozegowski, R.; *J. Prakt. Chem.* **1975**; 317; 877-880.
- (5) Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1233-1271.
- (6) Brown, A. R.; Pomp, A.; Hart, C. M.; de Leeuw, D. M. *Science* **1995**, 270, 972 - 974.
- (7) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1296-1323.
- (8) (a) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J.; *Science* **1995**, 270, 1789 - 1791. (b) Granström, M.; Petritsch, K.; Arias, A.C.; Lux, A.; Andersson M.R.; Friend, R. H. *Nature* **1998**, 395, 257 - 260. Brabec, J. C.; Sariciftci, N. S., Hummelen, J. C.; *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15 - 26. (c) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338.
- (9) (a) Göpel, W.; Schierbaum, K.-D.; *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 4*, John Wiley & Sons, New York, **1997**. (b) Thomas, S. W.; Joly, G. D.; Swager, T. M.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1339-1386.
- (10) (a) McGehee, M. D.; Heeger, A. J.; *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1655 - 1668. (b) Samuel, I. D. W.; Turnbull, G. A.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1272-1295.
- (11) Bredas, J. L.; Silbey, R.; *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publisher **2001**.
- (12) Shirota, Y.; Kageyama, H.; *Chem. Rev.* **2007**, 107, 953-1010.
- (13) Ajayaghosh, A.; *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 181 - 191.
- (14) Hadziioannou, G.; van Hutten, P. F.; *Semiconducting Polymers*, Wiley-VCH (Weinheim), **2000**.
- (15) Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Brédas, J. L.; Lögdlung, M.; Salaneck, W. R.; *Nature* **1999**, 397; 121-127.
- (16) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3493-3497.



- 
- (17) Rees, I. D.; Robinson, K. L.; Holmes, A. B.; Towns, C. R.; O'Dell, R.; *MRS Bulletin*, June **2002**, 451–455.
- (18) Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; *J. Mater. Chem.* **2004**, 14; 11–34.
- (19) Tessler, N.; Denton, G. J.; Friend, R. H.; *Nature* **1996**, 382; 695–697.
- (20) Shaheen, S.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 841–843.
- (21) Braun, D.; Heeger, A. J.; *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58 (18); 1982–1984. b) Braun, D.; Heeger, A. J.; Kroemer, H.; *J. Electron. Mater.* **1991**, 20 (11); 945–948.
- (22) Chang, C.-C.; Pai, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A.; *Thin Solid Films* **2005**, 479 (1–2); 254 – 260
- (23) Fahlman, M.; Salaneck, W. R.; *Surf. Sci.* **2002** (500); 904–922
- (24) Bharathan, J.; Yang, Y.; *App. Phys. Lett.* **1998**, 72 (21); 2660–2262
- (25) Doi, S.; Kuwabara, M.; Noguchi, T.; Ohnishi, T.; *Synth. Met.* **1993**, 57 (2–3); 4174–4179
- (26) Carbonnier, B.; Egbe, D. A. M.; Birckner, E.; Grummt, U.-W.; Pakula, T.; *Macromolecules* **2005**; 38 (18); 7546 – 7554
- (27) Trad, H.; Ltaief, A.; Majdoub, M.; Bouazizi, A.; Davenas, J.; *Mater. Sci. Engineer.: C* **2006**, 26 (2–3); 340–343
- (28) (a) Perepichka, D. F.; Perepichka, I. F.; Meng, H.; Wudl, F.; “*Light-emitting polymers*” in *Organic Light-emitting Diodes* (Ed.: Li, Z. R.; Meng, H.) Marcel-Dekker Inc., CRC Press, **2006**. (b) Pfeiffer, S.; Hörhold, H.-H.; *Synth. Met.* **1999**, 101, 109–110.
- (29) Hwang, D.-H.; Kim, S. T.; Shim, H.-K.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Friend, R. H.; *Chem. Comm.* **1996**, (19), 2241 – 2243
- (30) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H.; *Synth. Met.* **1993**, 55 (1); 299–306.
- (31) Brockmann, T. W.; Tour, J. M.; *J Am Chem. Soc.* 1995, 117; 4437 – 4447.
- (32) Ashraf, R. A.; Klemm, E.; *J. Pol. Sci.: Part A: Pol Chem.* **2005**, 43; 6445 – 6454.
- (33) Zhu, Y.; Kulkarni, A. P.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5225 – 5227.
- (34) Lee, Y. S.; Kertesz, M.; *J. Chem. Phys.* **1988**, 88; 2609 – 2617.
- (35) Brédas, J. L.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82; 3808
- (36) Roncali, J.; *Chem. Rev.* **1997**, 97 (1); 173–205.
- (37) Ashraf, R. S.; Hoppe, H.; Shahid, M.; Gobsch, G.; Sensfuss, S.; Klemm, E.; *J. Pol. Sci., Part A: Pol. Chem.* **2006**, 44 (24); 6952–6961.

- (38) Ashraf, R. S.; Shahid, M.; Klemm, E.; Al-Ibrahim, M.; Sensfuss, S.; *Macromol. Rap. Comm.* **2006**, 27 (17); 1454-1459.
- (39) Klemm, E.; Pautzsch, T.; Blankenburg, L.; *Adv. Pol Sci.* **2005**, 177; 53-90.
- (40) Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes A. B.; *Nature* **1993**, 365; 628-630.
- (41) Zhang, C.; Choi, S.; Haliburton, J.; Cleveland, T.; Li, R.; Sun, S.-S.; Ledbetter, A.; Bonner, C. E.; *Macromolecules* **2006**, 39 (13), 4317-4326.
- (42) Moratti, S. C.; Cervini, R.; Holmes, A. B.; Baigent, D. R.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Grüner, J.; Hamer, P. J.; *Syn. Met.* **1995**, 71; 2117–2120.
- (43) Egbe, D. A. M.; Nguyen, L. H.; Mühlbacher, D.; Hoppe, H.; Schmidtke, K.; Sariciftci, N.S.; *Thin Sol. Films* **2006**, 511-512; 486-488.
- (44) Tabata, M.; Boucard, V.; Adès, D.; Siove, A.; Sone, M.; Seino, T.; Mawatari, Y.; *Macromolecules* **2001**, 34 (23), 8101-8106.
- (45) Casalbore-Miceli, G.; Gallazzi, M.C.; Zecchin, S.; Camaioni, N.; Geri, A.; Bertarelli, C.; *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13 (4); 307-312.
- (46) Susumu, K.; Duncan, T. V.; Therien, Michael J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (14); 5186 - 5195
- (47) Morisaki, Y.; Ishida, T.; Tanaka, H.; Chujo, Y.; *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.* **2004**, 42 (23); 5891 - 5899
- (48) DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. L. A.; Ebeling, G.; Goncalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J.; *Tetrahedron* **2005**, 61 (46); 10975 – 10982.
- (49) Huang, J.; Xu, Y.; Hou, Q.; Yang, W.; Cao, Y.; *Macromol. Rap. Comm.* **2002**, 23 (12); 709-712.
- (50) Mühlbacher, D.; Neugebauer, H.; Cravino, A.; Sariciftci, N. S.; *Syn. Met.* **2003**, 137; 1361-1362
- (51) Yamamoto, T.; Fang, Q.; Morikita, T.; *Macromolecules* **2003**, 36 (12), 4262-4267.
- (52) Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Velusamy, M.; Tao, Y.-T.; Chuen, C.-H.; *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14 (1); 83 – 90.
- (53) Zhang, X.; Gorohmaru, H.; Kadowaki, M.; Kobayashi, T.; Ishi-i, T.; Thiemann, T.; Mataka, S.; *J. Mater. Chem.* **2004**, 14 (12), 1901 - 1904 ]
- (54) Kato, S.; Matsumoto, T.; Shigeiwa, M.; Gorohmaru, H.; Maeda, S.; Ishi-i, T.; Mataka, S.; *Chem. Eur. J.* **2006**, 12; 2303 – 2317.
- (55) Hou, Q.; Zhou, Q.; Zhang, Y.; Yang, W.; Yang, R.; Cao, Y.; *Macromolecules*, **2004**, 37; 6299 - 6305

- 
- (56) Bundgaard, E.; Krebs, F. C.; *Pol. Bull.* **2005**, 55; 157 – 164.
- (57) Dhanabalan, A.; van Dongen, J. L. J.; van Duren, J. K. J.; Janssen, H. M.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J.; *Macromolecules*, **2001**, 34 (8); 2495-2501.
- (58) Bundgaard, E.; Krebs, F. C.; *Proc. Of SPIE: 5938(Organic Photovoltaics VI)*, **2005**; 59380Q/1-59380Q/12
- (59) Bundgaard, E.; Krebs, F. C.; *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells* **2007**, 91(11), 1019-1025
- (60) Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Morana, M.; Mühlbacher, M.; Scharber, M.; Brabec, C.; *Macromolecules* **2007**, 40; 1981 – 1986.
- (61) Lu, S.; Yang, M.; Luo, J.; Cao, Y.; Bai, F.; *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206 (6); 664 – 671.
- (62) Lu, S.; Yang, M.; Luo, J.; Cao, Y.; *Syn. Met.* **2004**, 140 (2-3); 199 – 202.
- (63) Horner, L.; Hoffmann, H. M. R.; Wippel, H. G.; *Chem. Ber.* **1958**, 91, 61-63
- (64) Horner, L.; Hoffmann, H. M. R.; Wippel, H. G.; Klahre, G.; *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2499-2505
- (65) Wadsworth, W. S., Jr.; Emmons, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1733-1738
- (66) Wadsworth, W. S., Jr.; Emmons, W. D. *Org. Syn, Coll Vol. 5* **1973**; 547 - 550
- (67) Wittig, G.; Geissler, G. *Liebigs Ann.* **1953**, 580, 44 - 57.
- (68) Boutagy, J.; Thomas, R. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 87-99.
- (69) Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863-927.
- (70) Clayden, J.; Warren, S.; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 261–291.
- (71) a) Collington, E. W.; Knight, J. G.; Wallis, C. J. Warren, S.; *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 877–880. b) Buss, A. D.; Warren, S.; Leake, J. S.; Whitham, G. H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2215–2218.
- (72) Motoyoshiya, J.; Kusaura, T.; Kokin, K.; Yokoya, S.; Takaguchi, Y.; Narita, S.; Yoyama, H.; *Tetrahedron* **2001**, 57, 1715 – 1721.
- (73) Thompson, S. K.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1990**, 55; 3386 – 3388.
- (74) Arbuzov, A. E.; Durin, A. A.; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1914**, 46, 295.
- (75) Knoevenagel, E.; *Ber. d. Dt. Chem. Gesell.* **1894**, 7; 2345-2346
- (76) Jones, G.; *Org. React.* **1967**, 15; 204
- (77) Hann, A. C. O.; Lapworth, A.; *J. Chem. Soc.* **1904**, 85; 46-56.
- (78) Patai, S.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 2020-2024.
- (79) Zabicky, J.; *J. Chem. Soc.* **1961**; 683-687.
- (80) Funke, W.; Schütze, E. C.; *Makromol. Chem.* **1964**, 74, 71
- (81) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**; 94(12); 4374-4776

- (82) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1981**; 213; C53-C56
- (83) Dieck, H.A.; Heck, F.R.; *J. Organometal. Chem.* **1975**; 93; 253-257.
- (84) Labadie, J. W.; Tueting, J.; Stille, J. K.; *J. Org. Chem.* **1983**, 48(24), 4634-4642.
- (85) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N.; *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16(50); 4467-4470.
- (86) Negishi, E. ; King, A. O.; Okukado, N. J.; *Org. Chem.* **1977**, 42(10); 1821-1823.
- (87) C. Elschenbroich, A. Salzer Organometallchemie (Hers.: C. Elschenbroich, F. Heusel, H. Hopf) Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1988**, 481.
- (88) Littke, A. F.; Fu, G. C.; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4350 - 4386.
- (89) Gooßen, L.J.; Koley D.; Hermann, H.; Thiel, W.; *Chem. Commun.* **2004**; 2141–2143.
- (90) Miyaura, N.; Suzuki, A.; *Chem. Rev.* **1995**; 95; 2457-2483.
- (91) Yamaguchi, Y.; Kobayashi, S.; Wakamiya, T.; Matsubara, Y.; Yoshida, Z.; *Angew. Chem.* **2005**, 117 (43); 7202-7206
- (92) Lee, J.-I.; Kang, I.-N.; Hwang, D.-H.; Shim, H.-K.; Jeoung, S. C.; Kim, D.; *Chem. Mater.* **1996**, 8(8), 1925-1929.
- (93) Henze, O.; Fransen, M.; Jonkheijm, P.; Meijer, E. W.; Feast, W. J.; Schenning, A. P.; H. J. J.; *Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.* **2003**, 41(11), 1737-1743.
- (94) Alonso D.A.; Najera C.; Pacheco M.C.; *Org. Lett.* **2000**; 2; 1283-1286.
- (95) Alonso D.A.; Najera C.; Pacheco M.C.; *Tetrahedron Lett.* **2002**; 43; 9365-9368.
- (96) Demertzis A.; Kostas I.D.; Kovala-Demertzis D. et al.; *Tetrahedron Lett.* **2005**; 46; 1967-1970
- (97) Fujita T.; Sakamoto M.; Shirai Y.; Mino T.; *J. Org. Chem.* **2005**; 70; 2191-2194
- (98) Takemoto T.; Iwasa S.; Hamada H.; Shibatomi K.; Kameyama M.; Motoyama J.; Nishiyama N.H.; *Tetrahedron Lett.* **2007**, 9; 3397-3401
- (99) Doi, S.; Osada, T.; Tsuchida, Y.; Noguchi, T.; Onishi, T.; *Synth. Met.* **1997**, 85, 1281-1282.
- (100) Salbeck, J.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1666.
- (101) Wilson, J. N.; Josowicz, M.; Wang, Y.; Bunz, U. H. F.; *Chem. Commun.* **2003**, 2962-2964.
- (102) Ulbricht, J.; *Grundlagen der Synthese von Polymeren*; **1978**; Akad.-Verlag, Berlin.
- (103) Mancilha, F. S.; Da Silveira Neto, B. A.; Lopes, A. S.; Moreira, P. F., Jr.; Quina, F. H.; Goncalves, R. S.; Dupont, J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2006**; (21); 4924-4933
- (104) Park, K. C.; Yoshino, K.; Tomiyasu, H.; *Synthesis* **1999**; 12; 2041-2044
- (105) Daoud, W. A.; Turner, M. L.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**; 78(2); 367-369
- (106) Rehan, M.; Schlüter, A.-D.; Feast, W. J.; *Synthesis* **1988**; (5); 386-388

- (107) Fkyerat, A.; Dubin, G.-M.; Tabacchi, R.; *Helvetica Chimica Acta* **1999**; 82(9),1418-22
- (108) Shahid, M.; Ashraf, R. S.; Klemm, E.; Sensfuss, S.; *Macromolecules* **2006**; 39(23); 7844-7853.
- (109) Spangler, C. W.; He, M.; *J. Chem. Soc., Perk. Trans. I* **1995**; (6); 715-720
- (110) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T.; *Macromolecules* **2004**; 37(4); 1169-1171
- (111) He, M.; Leslie, T. M.; Sinicropi, J. A.; *Chem. Mater.* **2002**; 14; 4662-4668
- (112) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168
- (113) DaSilveira Neto, B. A.; Lopes, A. L. A.; Ebeling, G.; Goncalves, R. S.; Costa, V. E. U.; Quina, F. H.; Dupont, J.; *Tetrahedron* **2005**; 61 (48); 10975-10982
- (114) Vachal, P.; Toth, L.M.; *Tetrahedron Lett.* **2004**; 45 (38); 7157-7161; Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R.D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**; 117; 233-244
- (115) Littke, A. F.; Fu, G. C.; *Angew. Chem.* **2004**; 114 (22); 4350-4386
- (116) Martinet, P.; Sauvêtre, R.; Normant, J.-F.; *J. Organomet. Chem.* **1989**; 367 (1-2); 1-10
- (117) Okamoto, Y.; Yoshioka, K.; Yamana, T.; Mori, H.; *J. Organomet. Chem.* **1989**; 369; 285-290
- (118) Sonoda, M.; Inaba, A.; Itahashi, K.; Tobe, Y. *Org. Lett.* **2001**; 3; 2419 -2421
- (119) Miller, J. A.; Farrell, R. P.; *Tetrahedron Lett.* **1998**; 39; 6441-6444
- (120) Egbe, D. A. M.; Tillmann, H.; Birckner, E.; Klemm, E.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001** 202 (13); 2712-2726.
- (121) Shahid, M.; *Dissertation* **2006** FSU-Jena
- (122) Tillmann, H.; *Dissertation* **1999** FSU-Jena
- (123) Mancilha, F. S.; Da Silveira Neto, B. A.; Lopes, A. S.; Moreira, P. F., Jr.; Quina, F. H.; Goncalves, R. S.; Dupont, J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2006**; (21); 4924-4933.
- (124) Drury, A.; Maier, S.; Rüther, M.; Blau, W. J.; *J. Mater. Chem.* **2003**; 13 (3); 485 – 490
- (125) Egbe, D. A. M.; Kietzke, T.; Carbonnier, B.; Mühlbacher, D. Hörhold, H. H.; *Macromol.* **2004**; 37 (24); 8863-8873
- (126) ten Hoeve, W., T.; Wynberg, H.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**; 113 (15); 5887 - 5889
- (127) Bertinelli, F.; Casa, C. D. *Polymer* **1996**, 37 (24), 5469 – 5475
- (128) Chu, Q.; Pang, Y. *Macromolecules* **2003**, 36(12), 4614-4618.
- (129) Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, 33(3), 652-654.

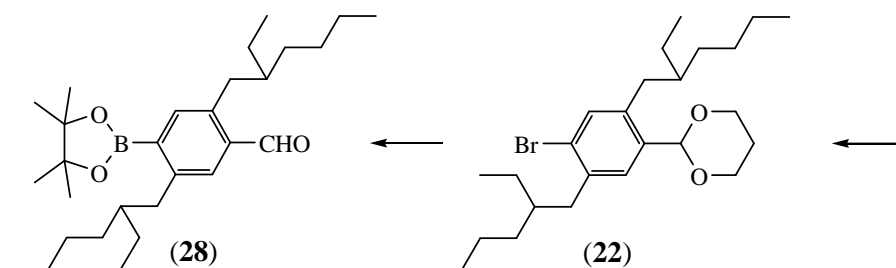
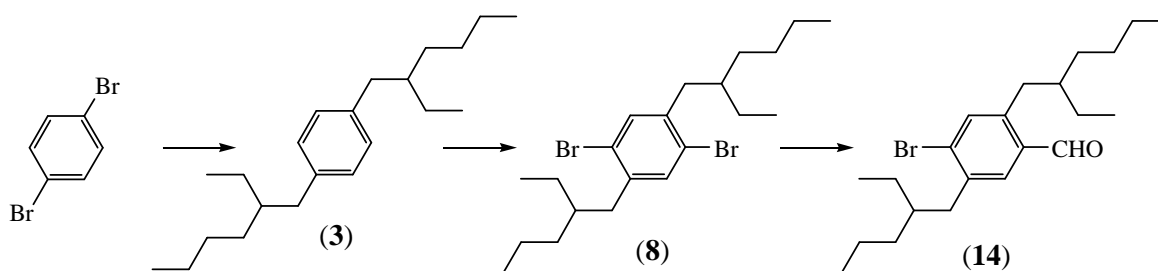
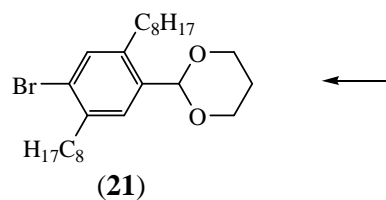
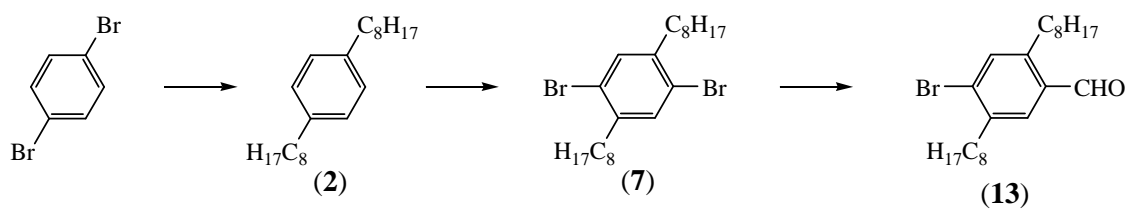
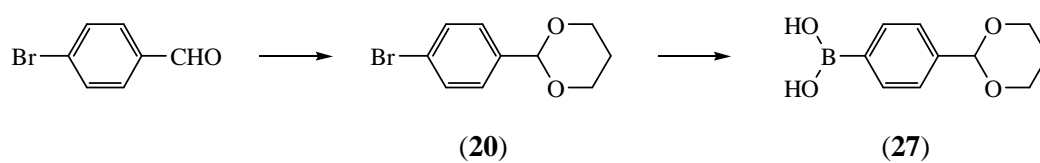
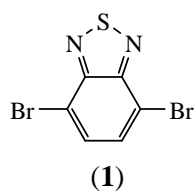
- 
- (130) Shahid, M.; Ashraf, R. S.; Klemm, E.; Sensfuss, S.; *Macromolecules* **2006**; 39(23); 7844-7853.
- (131) Ding, L.; Egbe, D. A. M.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2004**; 37; 6124 – 6131.
- (132) Lieb, M. A.; *Dissertation* **2001** Siegen
- (133) Egbe, D. A. M.; Nguyen, L. H.; Carbonnier, B.; Mühlbacher, D.; Sariciftci, N. S.; *Polymer* **2005**, 46, 9585;
- (134) Egbe, D. A. M.; Tillmann, H.; Birckner, E.; Klemm, E.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2712 – 2726.
- (135) Pina, J.; de Melo, J. S.; Burrows, H. D.; Galbrecht, F.; Nehls, B. S.; Farrell, T.; Scherf, U.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7185 - 7191
- (136) Apperloo, J. J.; Janssen, R. A. J.; Malenfant, P. R. L.; Frechet, J. M. J.; *Macromolecules* **2000**, 33; 7038.
- (137) Rothberg, L. J.; Yan, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Kwock, E. W.; Miller, T. M.; *Synth. Met.* **1996**, 80; 41.
- (138) McBranch, D. W.; Sinclair, M. B.; Sariciftci, N. S. (Ed.); *World Scientific Publishing*, Singapur **1997**, Chapter 20, S. 608.
- (139) Peng, Z.; *Polym. News* **2000**, 25; 185.
- (140) Peumans, P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80; 338-338.
- (141) Egbe, D. A. M.; Ulbricht, C.; Orgis, T.; Carbonnier, B.; Kietzke, T.; Peip, M.; Metzner, M.; Gericke, M.; Birckner, E.; Pakula, T.; Neher, D.; Grummt, U.-W.; *Chem. Mater.* 2005, 17, 6022.
- (142) J. Pommerrehne, H. Vestweber, W. Gass, R. F. Mahrt, H. Bassler, M. Porsch, J. Daub *Adv. Mater* **1995**, 7, 551.
- (143) Mühlbacher, D. *Dissertation* **2002**; Linz.
- (144) Rost, H.; *Dissertation* **1995**; Jena
- (145) Frankevich, E. L.; Lymarev, A. A.; Sokolik, I.; Karasz, F. E.; Blumstengel, S.; Baughmann, R. H.; Hörhold, H.-H.; *Phys. Rev. B* 1992, 46; 9320.
- (146) (a) Al Ibrahim, M.; Klaus Roth, H.; Schroedner, M.; Kalvin, A.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Scharff, P.; Sensfuss, S.; *Org. Electron.* **2005**, 6, 65. (b) Kim, J.; Kim, S.; Lee, H.; Lee, K.; Ma, W.; Huong, X.; Heeger, A. J.; *Adv. Mater.* **2006**, 18, 572. (c) Schilinsky, P.; Waldauf, P.; Brabec, C. J.; *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81; 3885-3887
- (147) Hoppe, H.; Niggemann, M.; Winder, C.; Kraut, J.; Hiesgh, R.; Hinsch, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14; 1005.

- (148) Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Badt, D.; Schindler, H.; Sariciftci, N. S.; *Synth. Met.* **2001**, 118; 1.
- (149) Yang, X.; Van Duren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Michels, M. A. J.; Loos, J.; *Macromolecules* **2004**, 37, 2151.
- (150) Guenes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324-1338.
- (151) Sariciftci, N. S.; Smilovitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F.; *Science* **1992**, 258, 1474.
- (152) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J.; *Science* **1995**, 270, 1789.
- (153) McGehee, M. D.; Topinka, M. A. *Nature Mat.* **2006**, 5, 675-676.
- (154) Scharber, M.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C.; *Adv. Mater.* **2006**, 18, 789-794.
- (155) Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, 75(8), 991-1024.
- (156) Gmelin Handbuch, Erweiterungswerk der 8. Ausgabe, Springer, Berlin – New York, **1974**, B14, A1, Kap. 2.4, 80.; Gubin, S. P.; Smirnova, S. A.; Denisovich, L. I.; Lubovich, A. A. *J. Organometal. Chem.* **1971**, 30(2), 243-255.
- (157) A. Teuschel, *Dissertation*, **1997**, FSU-Jena.
- (158) Organikum, Autorenkollektiv, Wiley, Weinheim **2001**
- (159) Pelter, A.; Jenkins, I.; Jones, D. E.; *Tetrahedron* **1997**; 53 (30);10357-10400.
- (160) Zhang, W.; Moore, J. S.; *Macromolecules* **2004** 37 (11);3973 - 3975.
- (161) Chaloner, P. A.; Gunatunga, S. R.; Hitchcock, P. B.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**; 8; 1597 - 1604
- (162) Bock, H.; Nick, S.; Naether, C.; Bats, J. W.; *J. Prakt. Chem.* **1996**; 338 (4); 363-373.
- (163) Rehahn, M.; Schlueter, A-D.; Feast, W. J.; *Synthesis* **1988**; 5; 386-388.
- (164) Steffen, W.; Koehler, B.; Altmann, M.; Scherf, U.; Stitzer, K.; Loye, H.-C.; Bunz, U. H. F.; *Chem. Europ. J.* **2001** 7 (1); 117 - 126.
- (165) Vidal, P.-L.; Divisia-Blohorn, B.; Bidan, G.; Hazemann, J.-L.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P.; *Chem. Europ. J.* **2000**; 6 (9); 1663 - 1673.
- (166) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T.; *Macromolecules* **2004**; 37; 4; 1169 - 1171.
- (167) Park, K. C.; Yoshino, K.; Tomiyasu, H.; *Synthesis* **1999**; 12; 2041 - 2044.
- (168) Meier, H.; Lehmann, M.; Holst, H. C.; Schwoeppe, D.; *Tetrahedron* **2004**; 60; 32; 6881 – 6888.
- (169) Barriga, S.; Fuertes, P.; Marcos, C. F.; Rakitin, O. A.; Torroba, T.; *J. Org. Chem.* **2002**; 67 (18); 6439 – 6448.
- (170) Ashraf, R. S. *Dissertation* **2006**, Jena

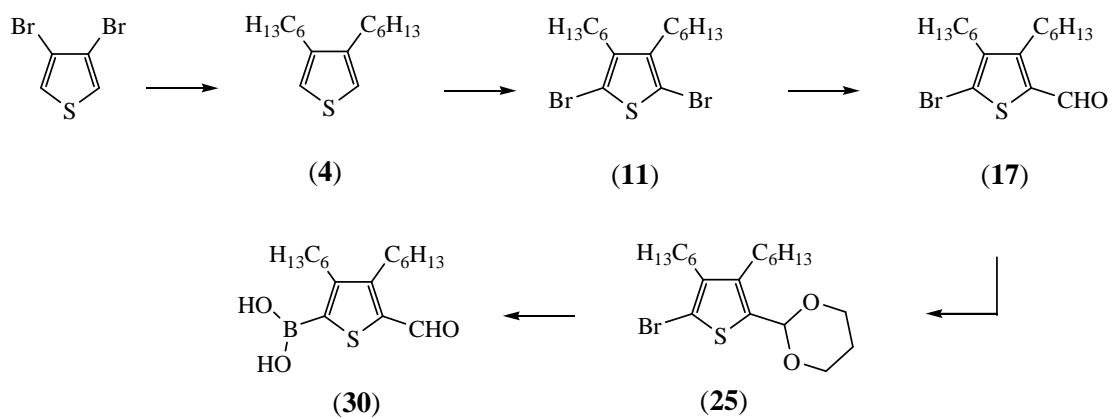
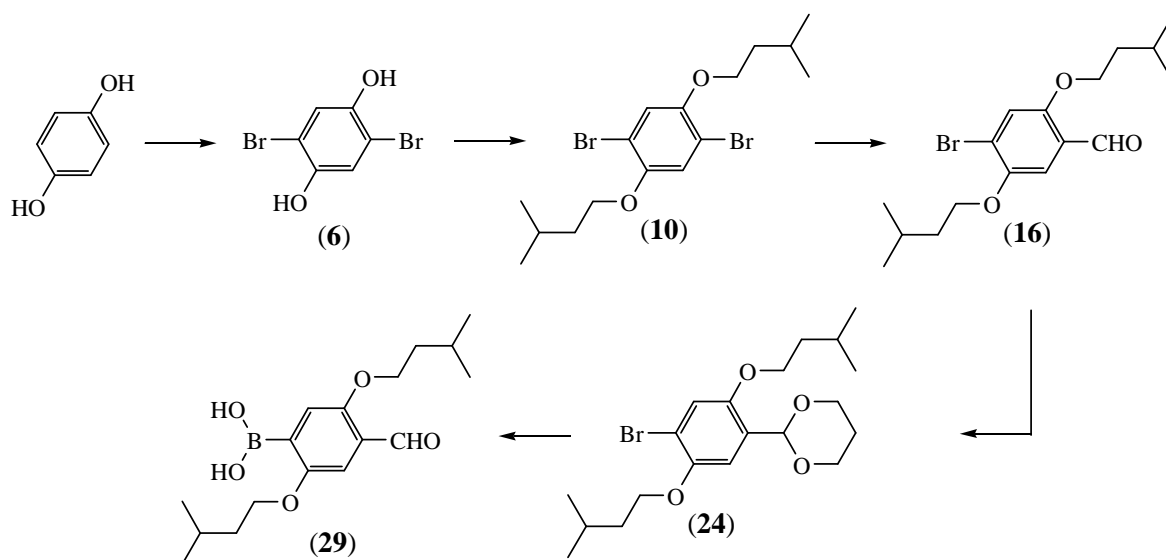
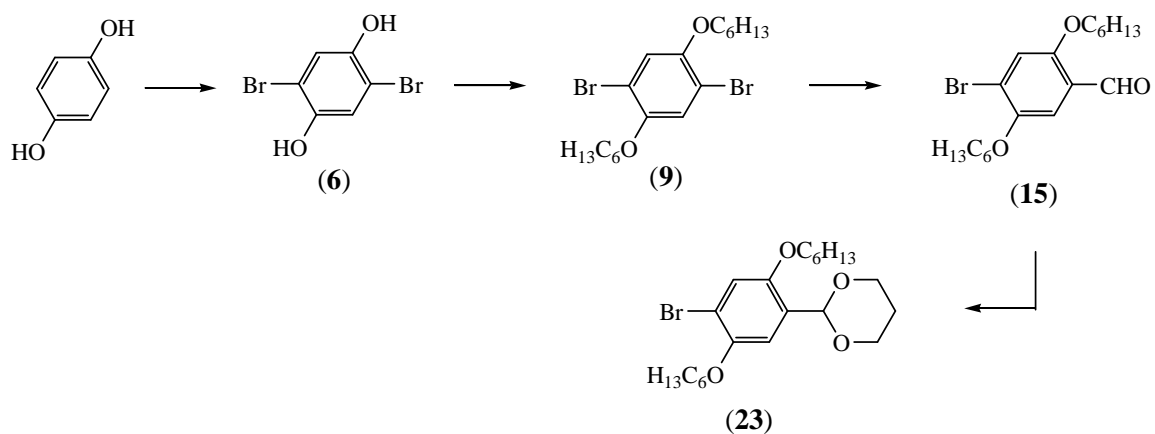
## 7. Anhang

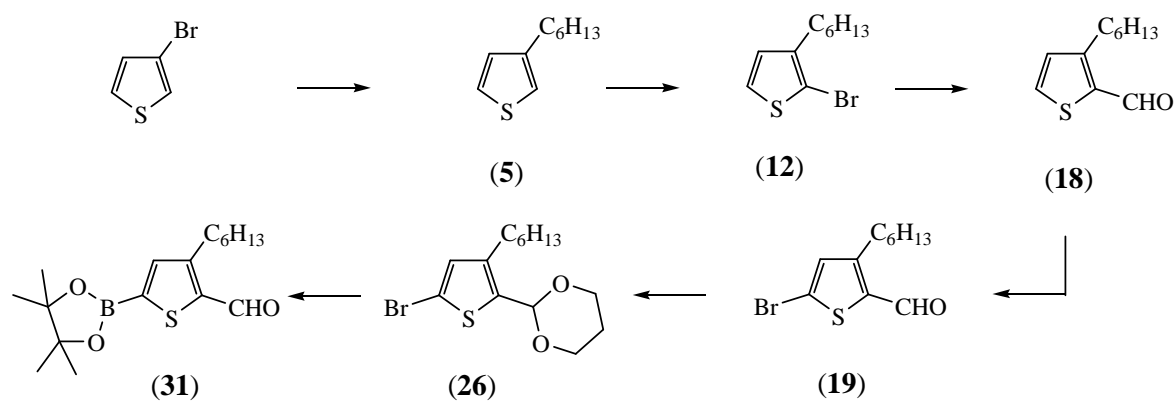
### 7.1 Verbindungsübersicht

#### *Vorstufen*

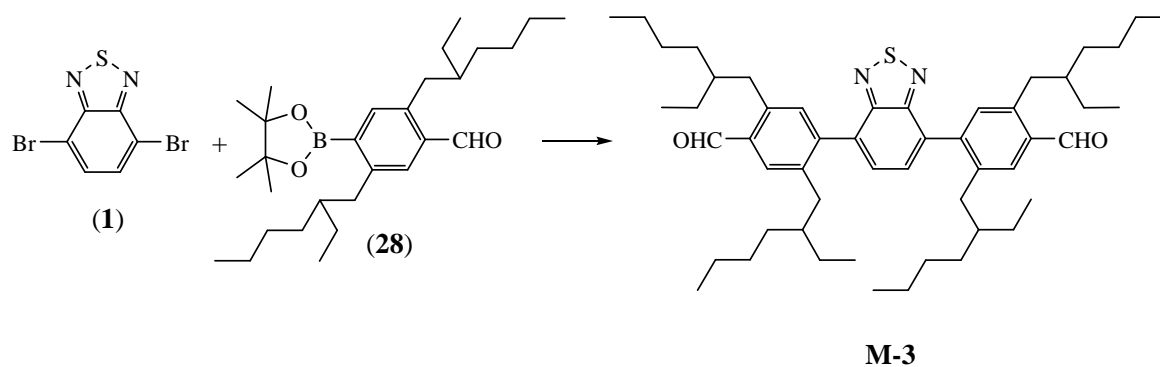
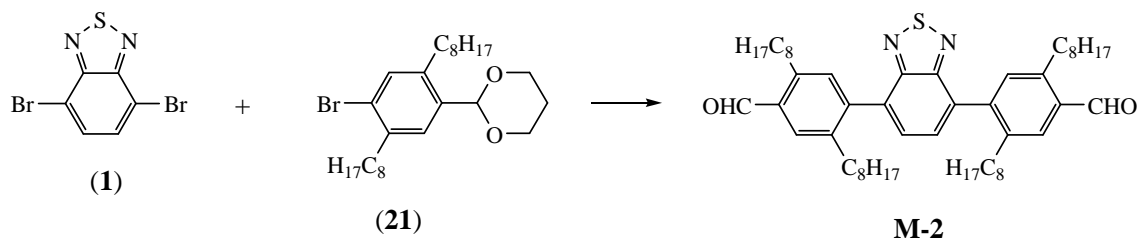
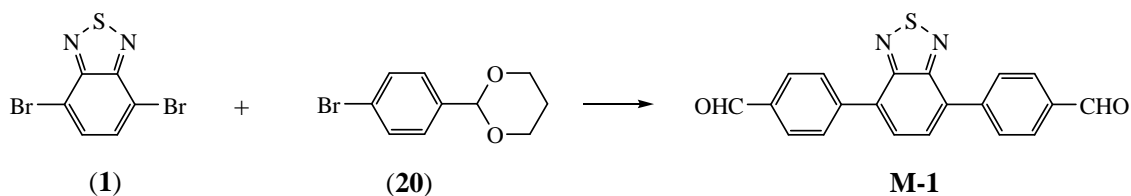


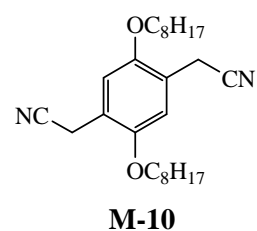
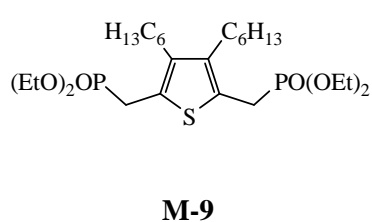
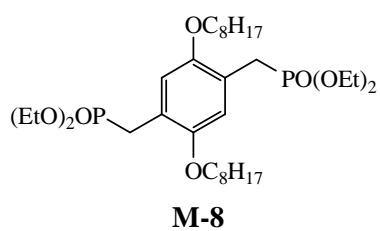
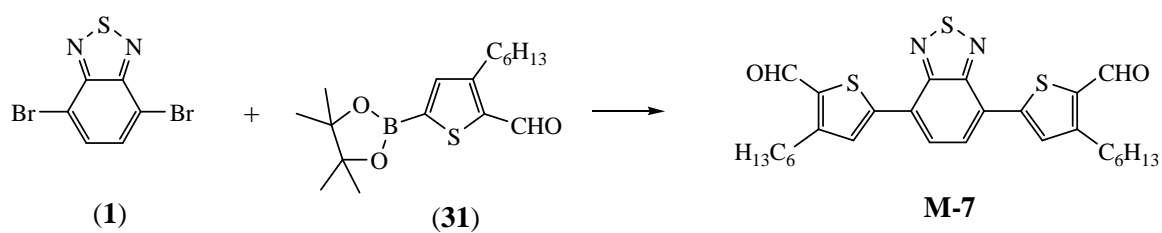
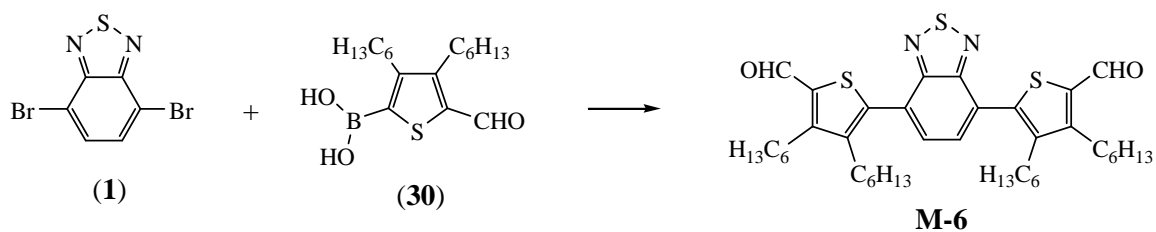
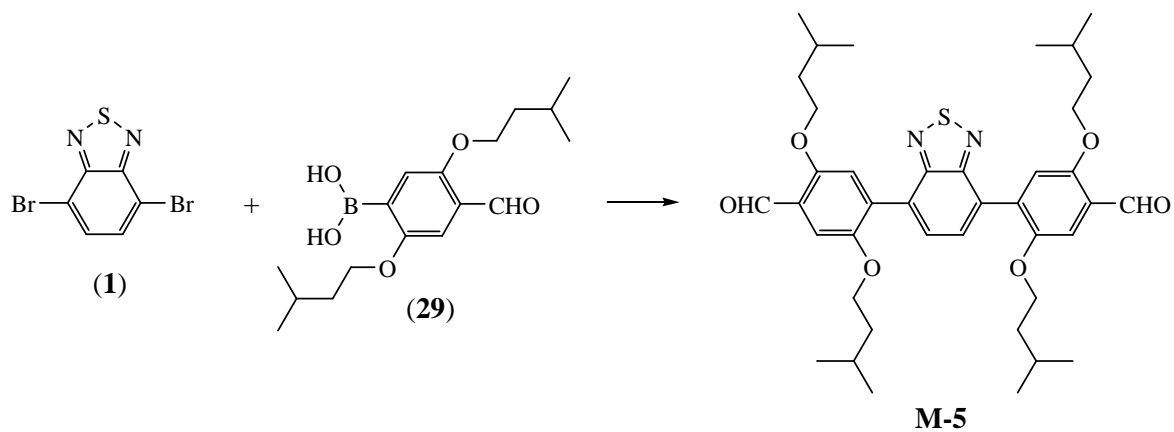
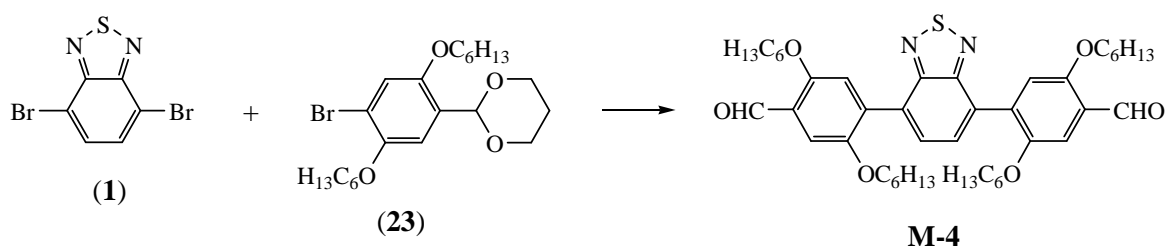


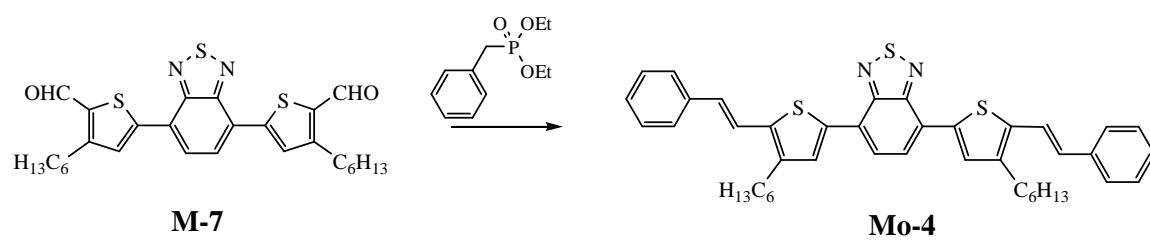
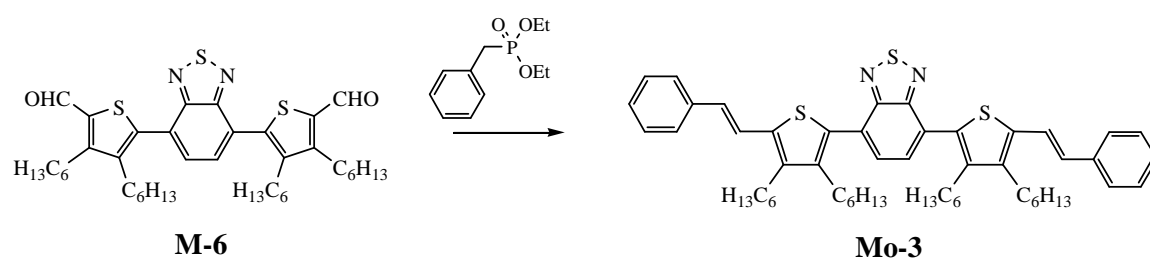
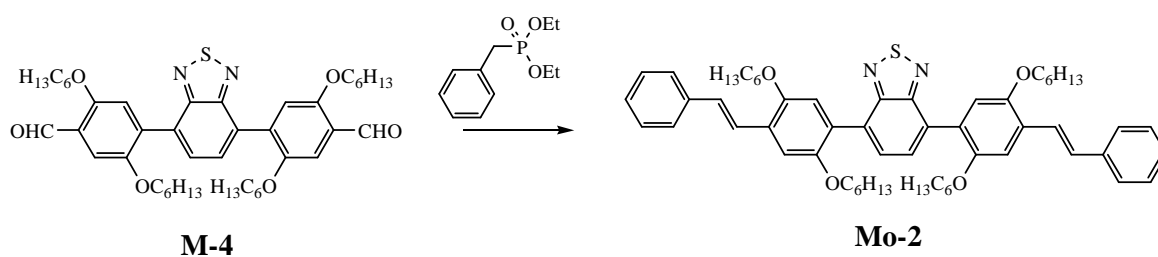
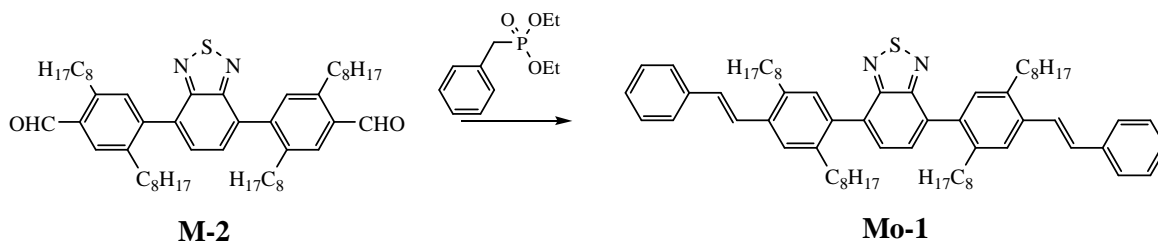


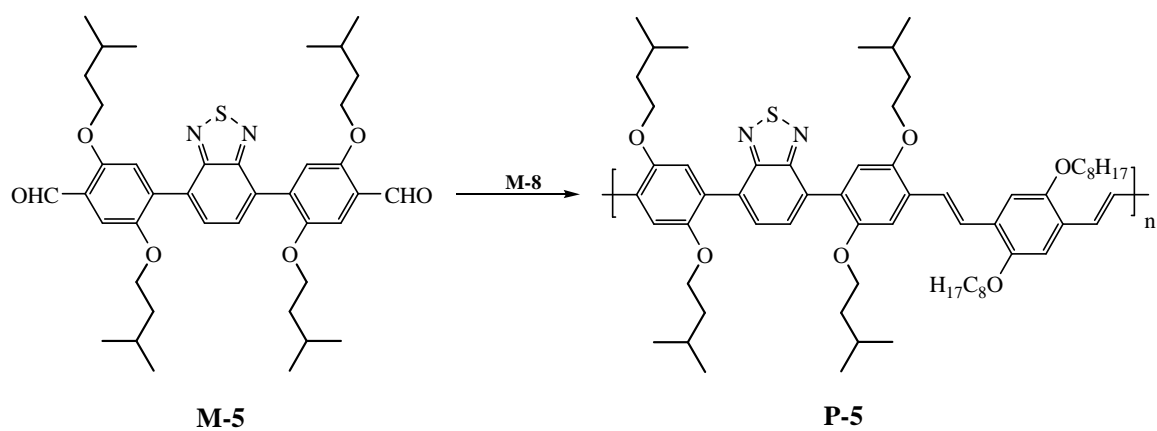
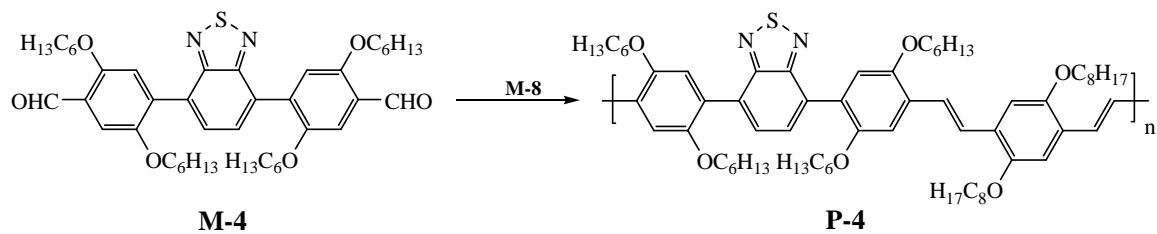
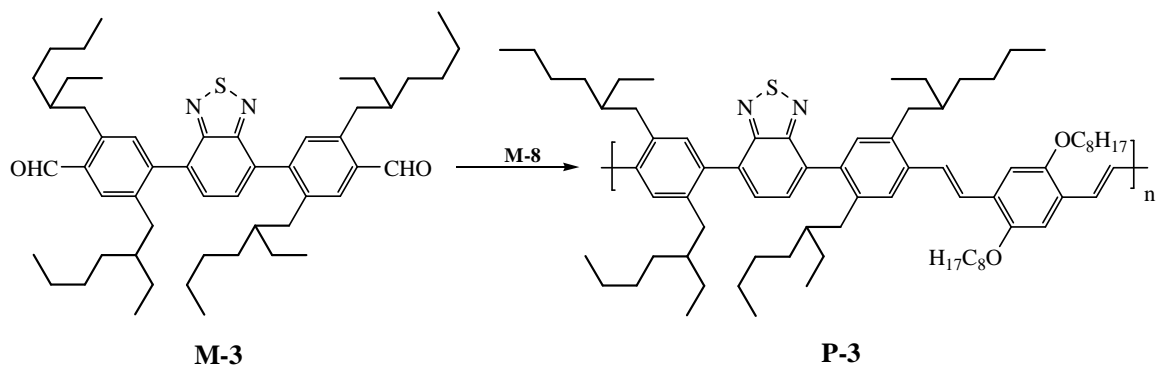
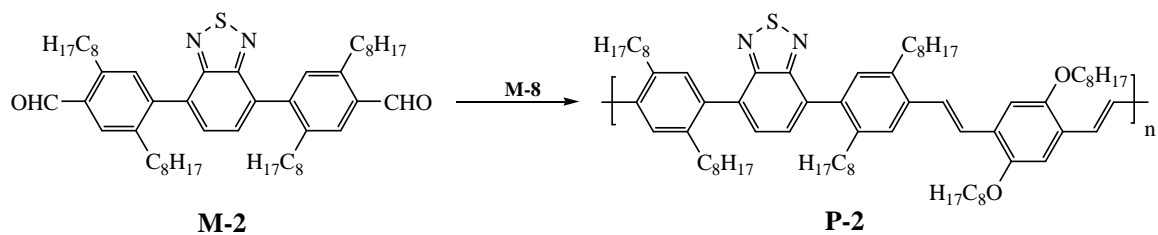
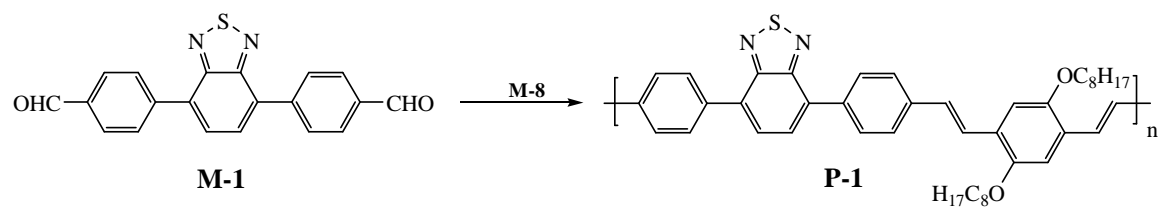


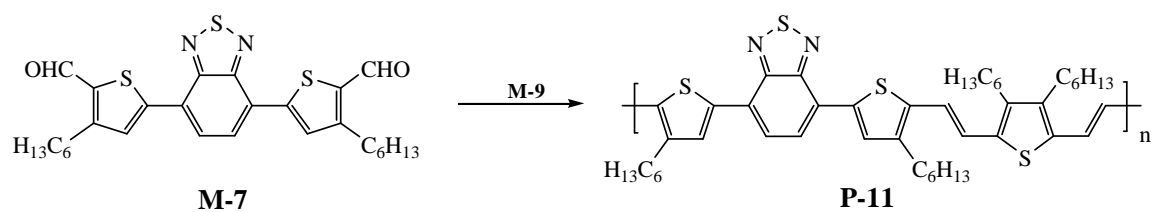
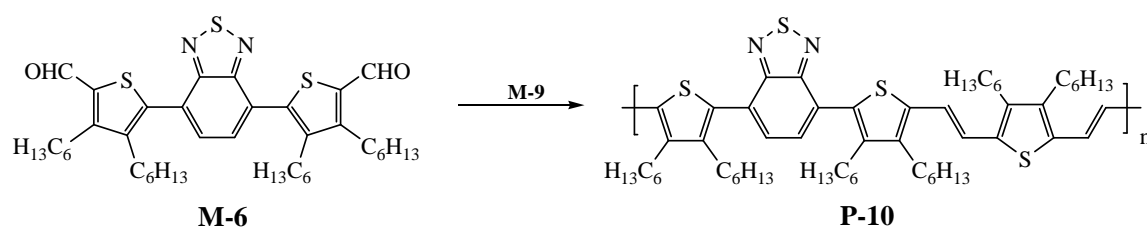
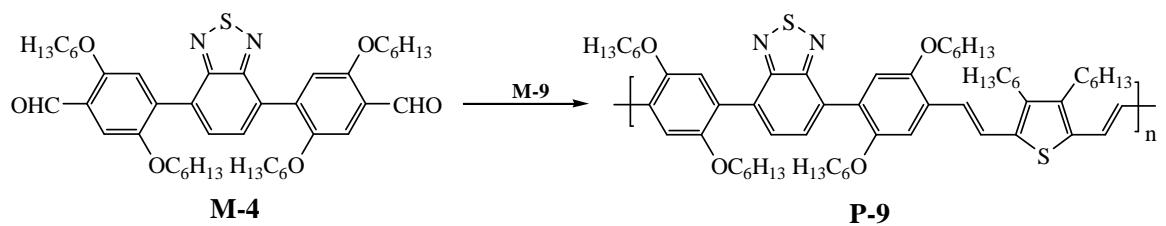
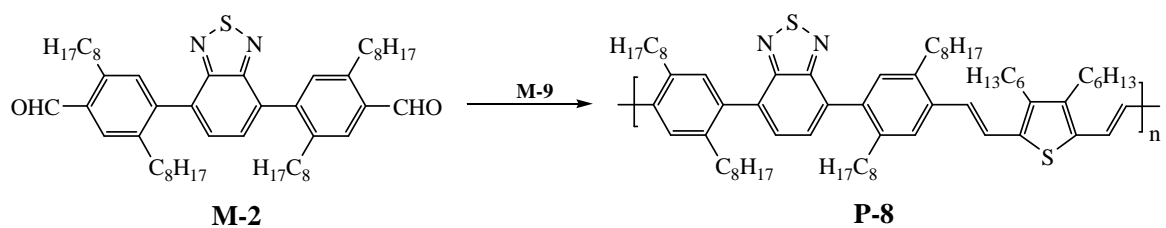
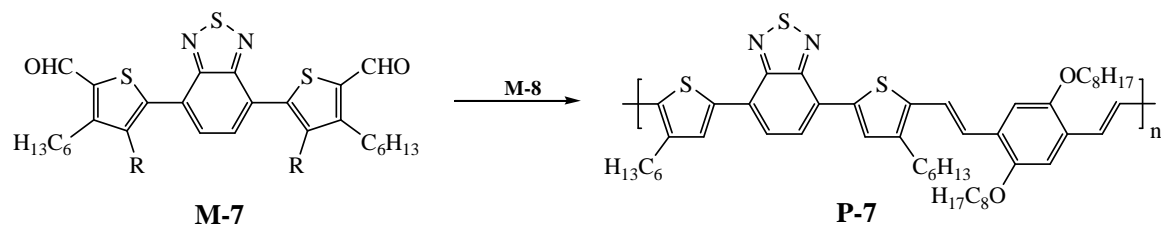
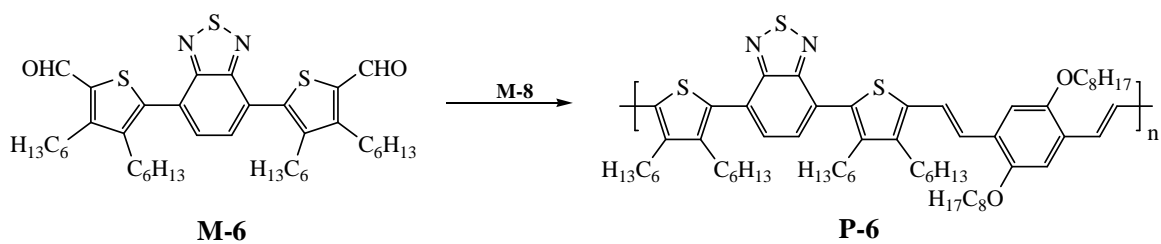
### Monomerverbindungen

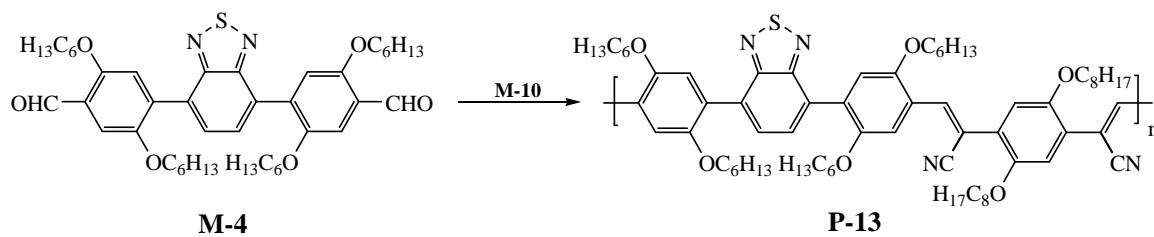
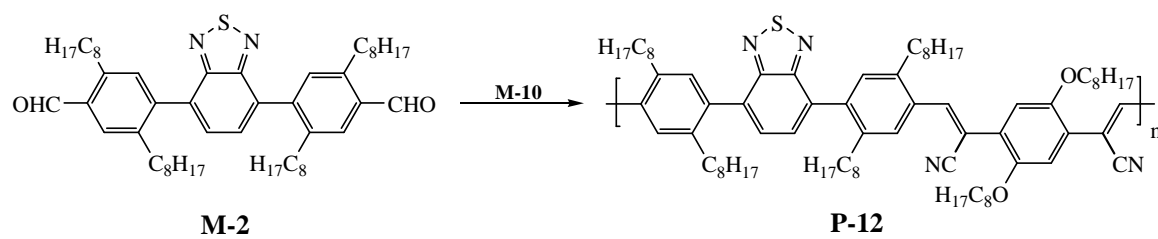




**Modellverbindungen**

*Polymere*





## 7.2 NMR-Spektren

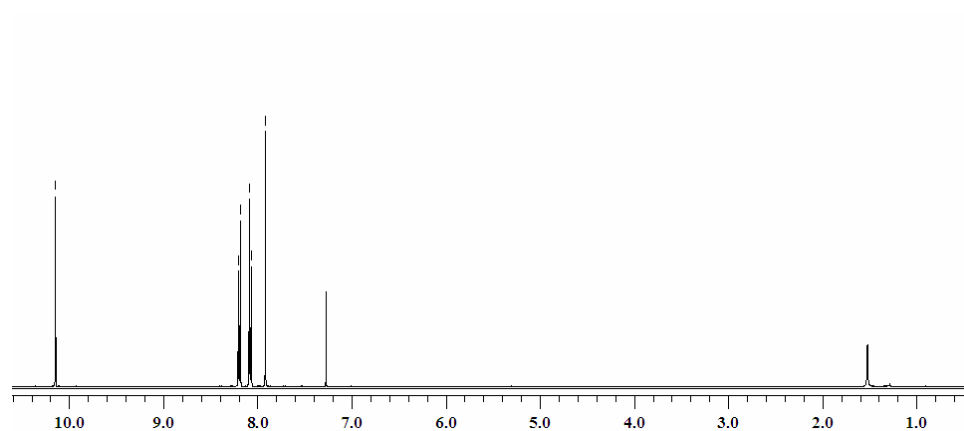


Abb. 7.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-1** in  $\text{CDCl}_3$

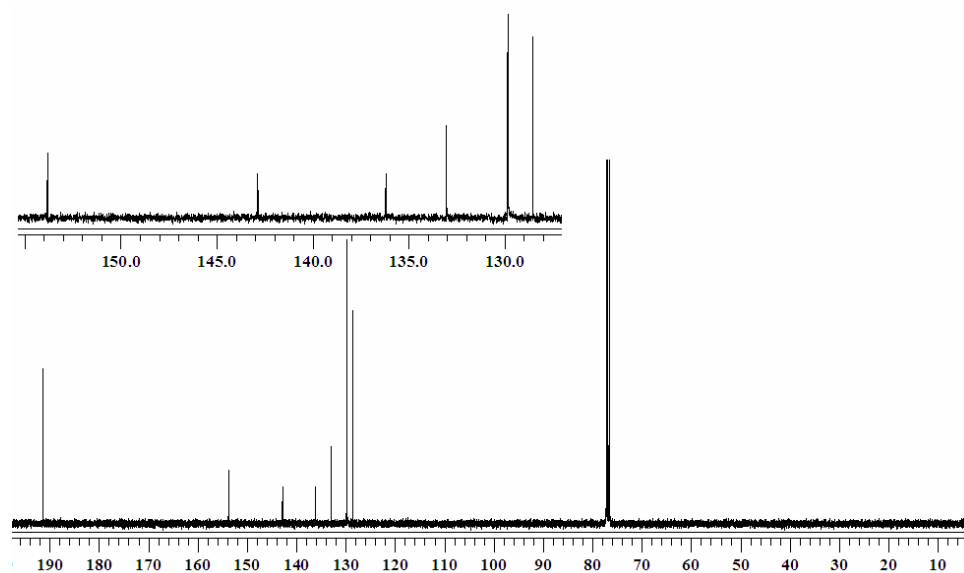
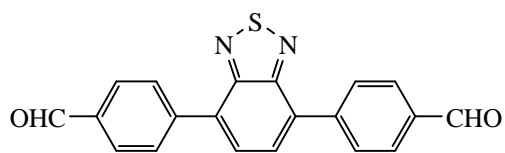


Abb. 7.2:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-1** in  $\text{CDCl}_3$



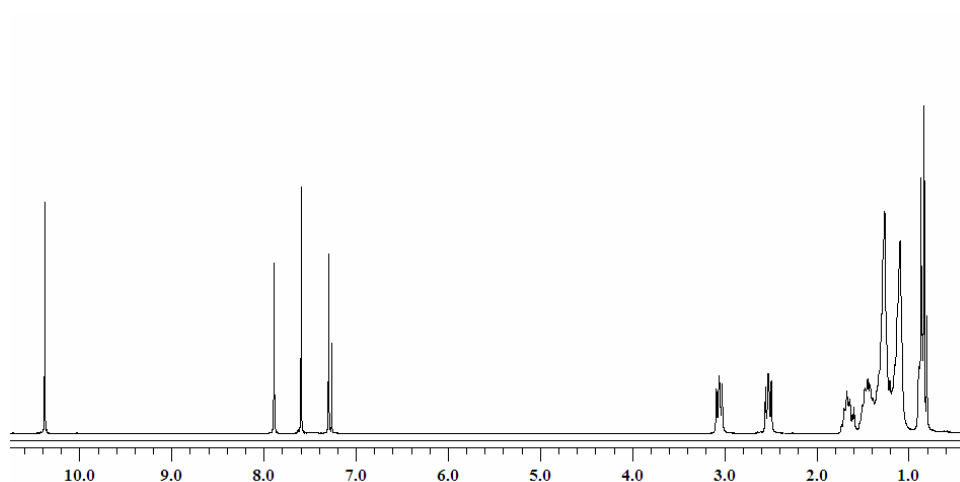
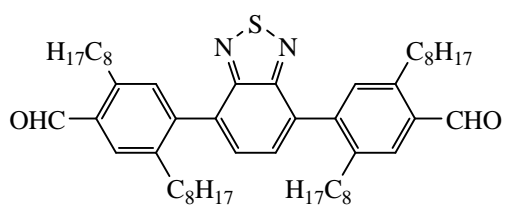


Abb. 7.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-2** in  $\text{CDCl}_3$



**M-2**

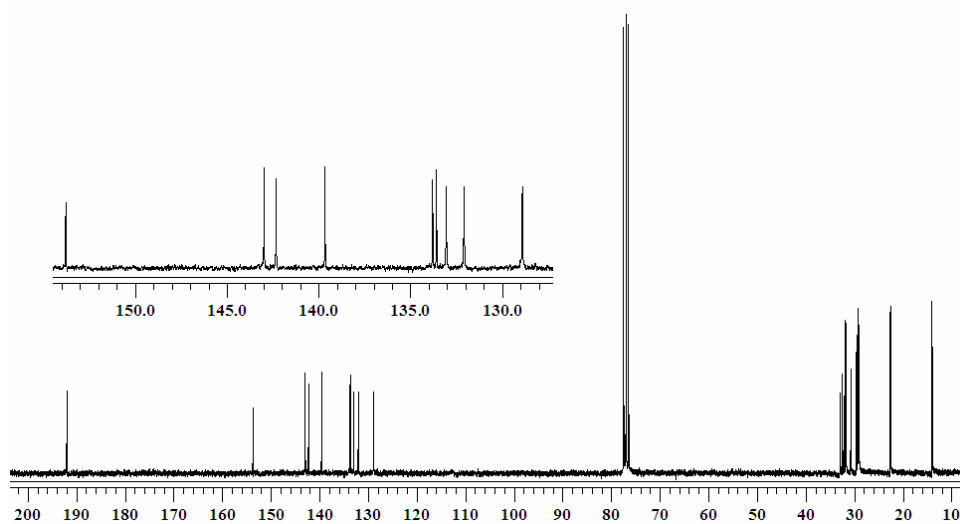
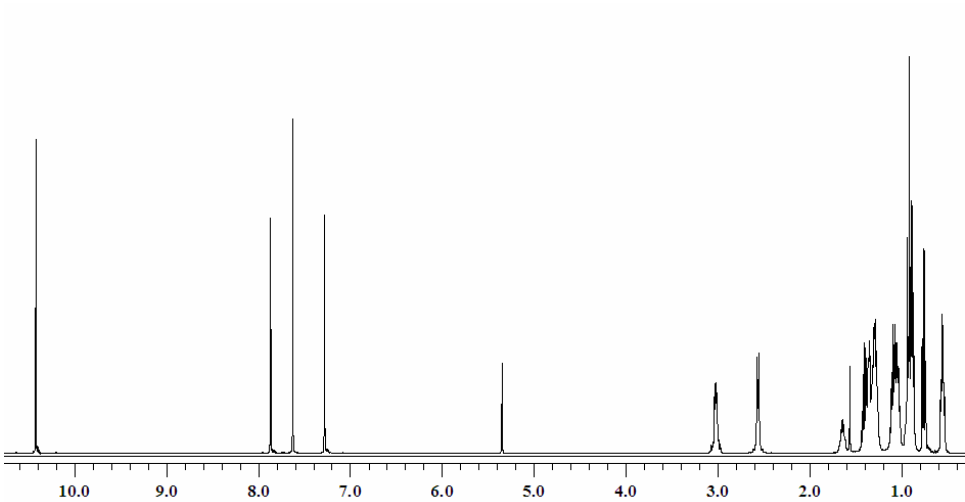
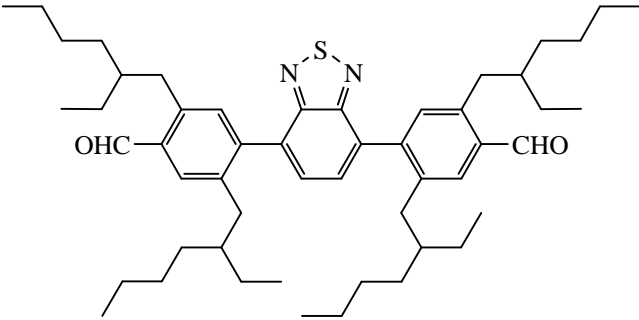


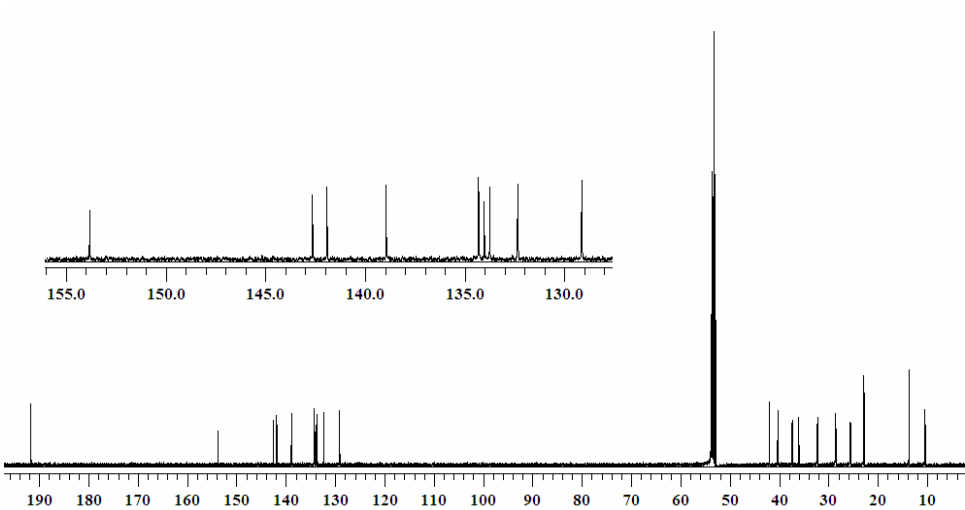
Abb. 7.4:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-2** in  $\text{CDCl}_3$



**Abb. 7.5:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



M-3



**Abb. 7.6:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

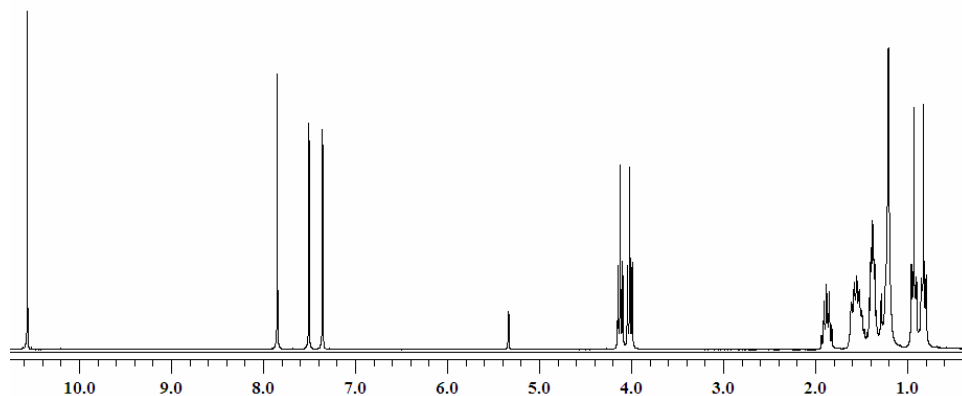
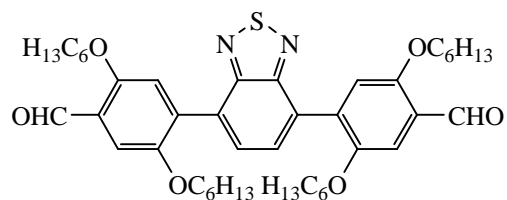


Abb. 7.7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$



**M-4**

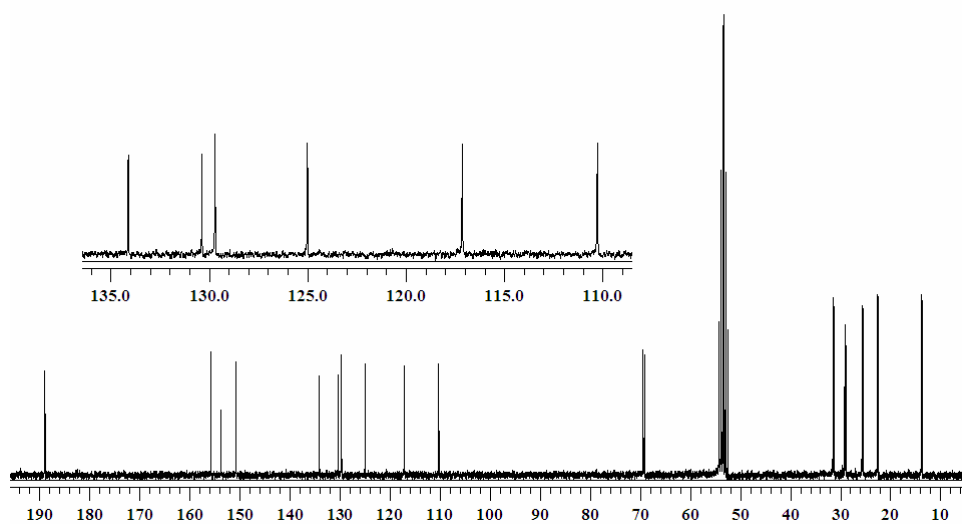


Abb. 7.8:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-4** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

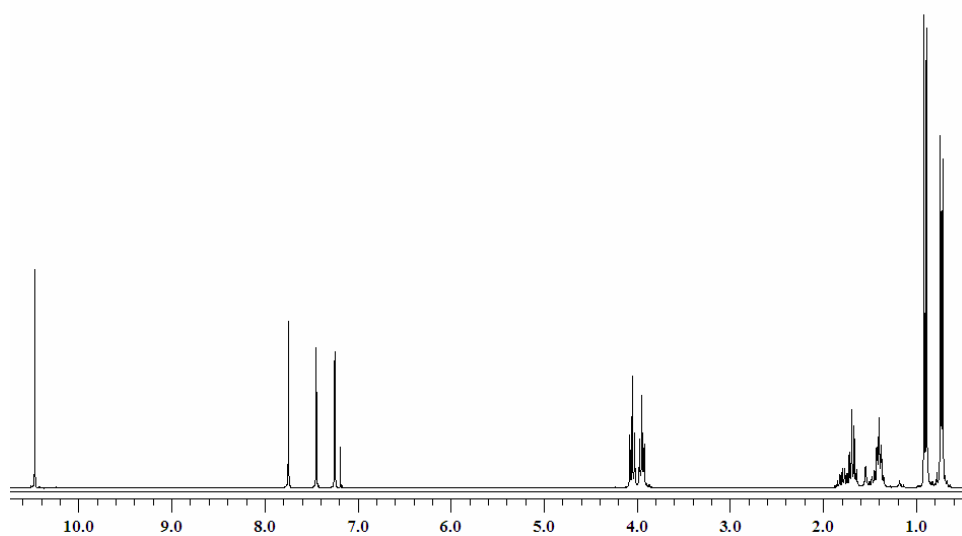


Abb. 7.9:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-5** in  $\text{CDCl}_3$

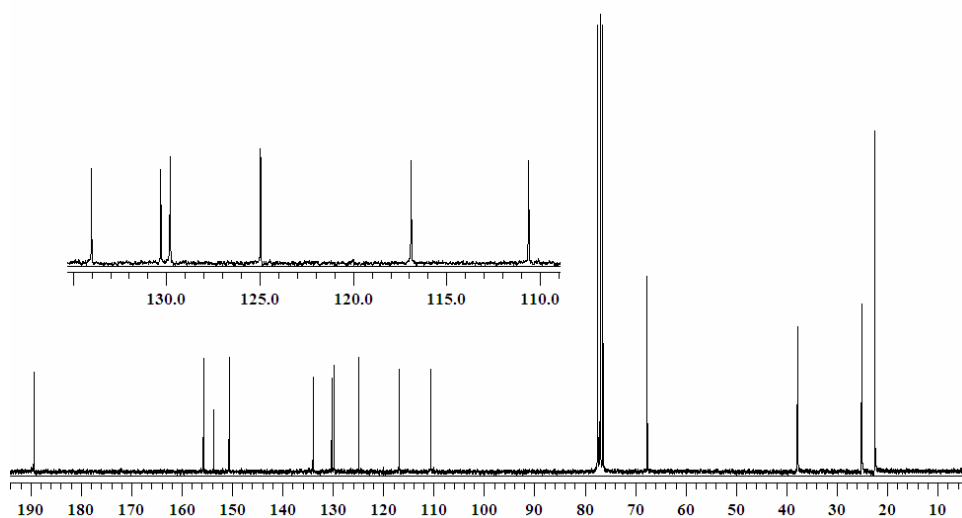
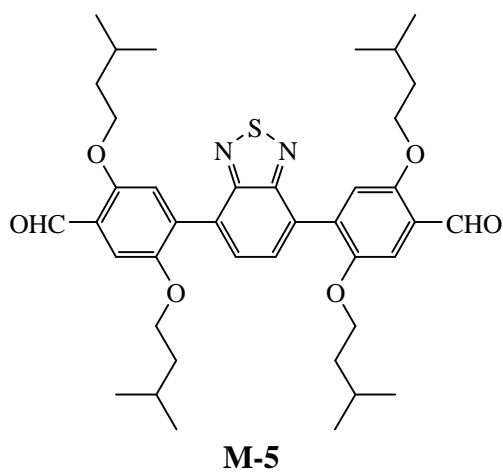


Abb. 7.10:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-5** in  $\text{CDCl}_3$

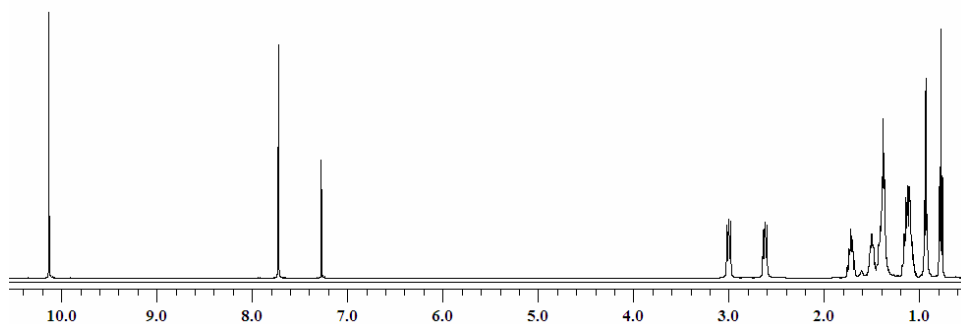


Abb. 7.11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-6** in  $\text{CDCl}_3$

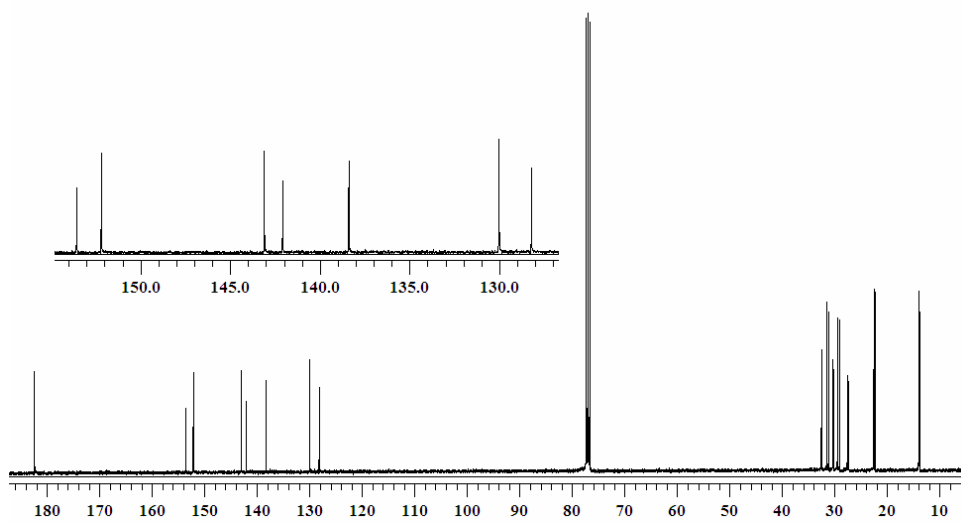
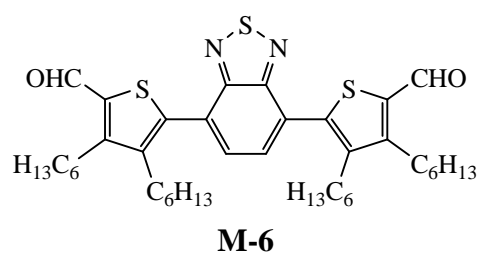


Abb. 7.12:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-6** in  $\text{CDCl}_3$

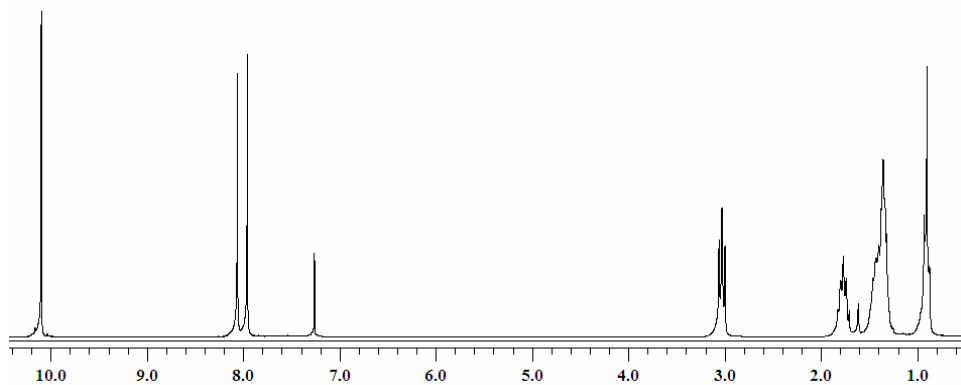
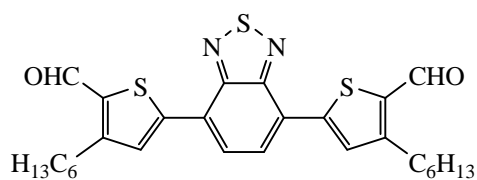


Abb. 7.13:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **M-7** in  $\text{CDCl}_3$



**M-7**

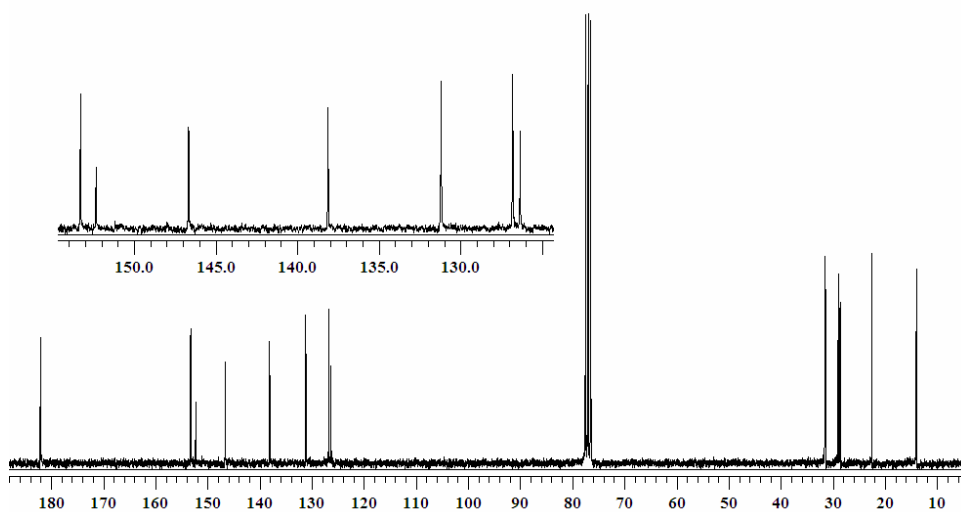


Abb. 7.14:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **M-6** in  $\text{CDCl}_3$

### 7.3 Abkürzungen, Formelzeichen

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| A                                     | Ampere   |
| Abb.                                  | Abbildung  |
| ber.                                  | berechnet  |
| BTD                                   | 2,1,3-Benzothiadiazol                                  |
| BuLi                                  | Butyl-lithium  |
| c                                     | Lichtgeschwindigkeit                                   |
| CDCl <sub>3</sub>                     | Deuteriertes Chloroform                                |
| CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | Deuteriertes Methylenchlorid                           |
| CHCl <sub>3</sub>                     | Chloroform   |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>       | Methylenchlorid  |
| CV                                    | Cyclovoltametrie                                       |
| D                                     | Uneinheitlichkeit                                      |
| DC                                    | Dünnschichtchromatographie                             |
| DMF                                   | Dimethylformamid                                       |
| DMSO                                  | Dimethylsulfoxid                                       |
| DPP                                   | Differential-Puls-Polarographie                        |
| DSC                                   | Differential - Scanning - Kalorimetrie                 |
| EA                                    | Elementaranalyse                                       |
| E <sub>g</sub>                        | Bandgap - Energie                                      |
| E <sub>g</sub> (λ <sub>0,1max</sub> ) | Bandgap - Energie (berechnet aus λ <sub>0,1max</sub> ) |
| E <sub>g</sub> (λ <sub>0-0</sub> )    | Bandgap - Energie (berechnet aus λ <sub>0-0</sub> )    |
| E <sub>g</sub> <sup>CV</sup>          | Bandgap - Energie (berechnet aus Cyclovoltametrie)     |
| E <sup>ox</sup>                       | Oxidationspotenzial                                    |
| E <sup>red</sup>                      | Reduktionspotenzial                                    |
| Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>      | Tetraethylammoniumtetrafluoroborat                     |
| eV                                    | Elektronenvolt   |
| FF                                    | Füllfaktor   |
| g                                     | Gramm  |
| gef.                                  | gefunden   |
| GPC                                   | Gelpermeationschromatographie                          |
| h                                     | Plancksches Wirkungsquantum                            |
| HOMO                                  | Highest occupied Molekülorbital                        |
| HWE-Reaktion                          | Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion                       |
| I <sub>Ph</sub>                       | Photostrom   |
| IR                                    | Infrarot   |
| I <sub>sc</sub>                       | Kurzschlussstrom                                       |
| ITO                                   | Indium Zinn Oxid                                       |
| LED                                   | Lichtemittierende Diode                                |

|                    |   |
|--------------------|---|
| LM                 | Lösungsmittel   |
| LUMO               | Lowest unoccupied Molekülorbital                      |
| MEH-PPV            | Poly(2-methoxy-5-2-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen)   |
| $M_n$              | Molmasse im Zahlenmittel (number average)             |
| $M_w$              | Molmasse im Gewichtsmittel (weight average)           |
| mg                 | Milligramm  |
| MHz                | Megahertz   |
| ml                 | Milliliter  |
| MS                 | Massenspektroskopie                                   |
| n                  | Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymer          |
| NBS                | N-Bromsuccinimid                                      |
| NMR                | Nuclear Magnetic Resonance                            |
| OFET               | Organische Feldeffekttransistoren                     |
| OLED               | Organische lichtemittierende Dioden                   |
| P                  | Leistung  |
| $P_n$              | Polymerisationsgrad                                   |
| P3HT               | Poly(3-hexylthiophen)                                 |
| PA                 | Polyacetylen  |
| PAE                | Poly(arylenethinylene)                                |
| PAV                | Poly( <i>para</i> -arylenvinylene)                    |
| PCBM               | [6,6]-Phenyl-C61-butansäuremethylester                |
| PEDOT:PSS          | Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-Poly(styrenesulfonat) |
| PL                 | Photolumineszenz                                      |
| PPA                | Poly( <i>para</i> -arylene)                           |
| PPV                | Poly( <i>para</i> -phenylene)vinylene                 |
| s. Kap.            | siehe Kapitel   |
| s. Tab.            | siehe Tabelle   |
| Sdp.               | Siedepunkt  |
| Smp                | Schmelzpunkt  |
| SW                 | Square-Wave Voltammetrie                              |
| THF                | Tetrahydrofuran                                       |
| UV/VIS             | Ultraviolett/Visuell                                  |
| V                  | Spannung  |
| Voc                | Leerlaufspannung                                      |
| $\delta$           | Chemische Verschiebung                                |
| $\epsilon$         | Molarer Absorptionskoeffizient                        |
| $\eta_e$           | Zellwirkungsgrad                                      |
| $\lambda_{0,1max}$ | Wellenlänge der langwelligsten Absorptionskante       |
| $\lambda_{0-0}$    | Wellenlänge des 0-0 Übergangs                         |
| $\lambda_{max}$    | Wellenlänge des Absorptionsmaximums                   |
| $\Phi_f$           | Fluoreszenzquantenausbeute                            |



## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Thomas Müller

geboren am 19.05.1978 in Schleiz

### Abschlüsse

06/1996                      Abitur am Staatlichen Gymnasium in Neudietendorf

02/2003                      Diplom Chemiker an der FSU Jena

### Zivildienst

09/1996-09/1997        Zivildienst an der Staatlichen Gehörlosenschule Erfurt

### Akademische Ausbildung

10/1997-02/2003        Chemiestudium an der Friedrich Schiller Universität Jena

Schwerpunkt: Organische und Makromolekulare Chemie

Seit 09/2004            Doktorand / wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich Schiller  
Universität Jena am Institut für Organische und Makromolekulare  
Chemie

### Auslandserfahrungen

03/2003 – 03/2004    Praktikum an der Universidad de Costa Rica in San Jose, Costa Rica

### Kenntnisse

Englisch                      sehr gut in Wort und Schrift

Spanisch                      sehr gut in Wort und Schrift

Russisch                      Grundkenntnisse

EDV                            sicherer Umgang mit MS-Office-XP-Programmen

Chem Draw Ultra

Jena, 07. Dez. 2007

.....  
Thomas Müller

## Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich bei *Frau Prof. Dr. E. Klemm* für die interessante Themenstellung, ihre langjährige und stets gewährte freundliche Unterstützung und Förderung und die damit verbundenen aufschlussreichen Diskussionen und hilfreichen Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt außerdem meinen Laborgefährten des großen Dreierlabors *Torsten Walter, Stefan Sell, Maria Strumpf, Martin Hager und Danny Bartholome* für ihre zahlreichen wertvollen Anregungen, die vielen Gespräche, die unser großartiges Laborklima bestimmten, das Vermitteln anderer Sichtweisen und ihre Hilfe beim Entstehen dieser Arbeit. Außerdem möchte ich *Dr. E. Birckner* Dank für zahlreiche Denkanstöße und Diskussionen aussprechen. Allen MitarbeiternInnen der Arbeitsgruppe Prof. Dr. E. Klemm danke ich für die gute Zusammenarbeit und das freundschaftliche Klima.

Weiterhin möchte ich Dank aussprechen an:

*G. Sentis* (UV/VIS - Messungen)

*Dr. W. Günther, B. Friedrich, G. Sentis* (NMR - Messungen)

*E. Arnold* (GPC - Molmassenbestimmungen)

*Dr. E. Birckner, E. Kielmann* (Fluoreszenzmessungen)

*Dr. S. Sensfuss und Dr. L. Blankenburg* TITK Rudolstadt (Solarzellenuntersuchungen)

*Dr. D. Berg* (MS - Messungen)

*A. Kuse* (Elektrochemie)

*H. Schönfeld und B. Lentvogt* (Elementaranalysen und VPO - Messungen)

*P. Weiß* (DSC - Messungen)

*J. Nowotny* (Photoleitfähigkeitsmessungen und Festkörperlumineszenzmessungen)

Nicht zuletzt danke ich meiner Freundin *Daniela*, meiner *Familie* und meinen *Freunden*, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit stets unterstützt haben.

## Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Jena, 15. Dezember 2007

.....

Thomas Müller